



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫

Offenl gungsschrift

⑩

DE 197 38 369 A 1

⑳ Aktenzeichen: 197 38 369.6
㉔ Anmeldetag: 2. 9. 97
㉔ Offenlegungstag: 25. 3. 99

㉕

Int. Cl.⁶:

C 09 B 67/20

C 09 D 17/00
C 09 K 19/38
C 09 D 5/29
C 09 D 5/36
B 05 D 7/26
B 29 C 41/12
C 09 C 1/00
C 09 C 3/00
C 08 J 3/28
C 14 C 11/00
A 61 K 7/00

DE 197 38 369 A 1

// C09K 19/58, C08B 11/08, C08G 73/10, 63/54, 63/181, 63/685, 63/688, 63/06, 63/19, 64/16, A44C 27/00

㉕ Anmelder:
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

㉕ Vertreter:
Kinzebach und Kollegen, 81679 München

㉕ Erfinder:
Schuhmacher, Peter, Dr., 68163 Mannheim, DE;
Schneider, Norbert, 67122 Altrip, DE; Richter,
Volker, 69118 Heidelberg, DE; Keller, Harald, Dr.,
67069 Ludwigshafen, DE; Blaschka, Peter, 67069
Ludwigshafen, DE; Bettinger, Günter, 67105
Schifferstadt, DE; Meyer, Frank, Dr., 68165
Mannheim, DE; Beck, Erich, Dr., 68526 Ladenburg,
DE; Siemensmeyer, Karl, Dr., 67227 Frankenthal,
DE; Steininger, Helmut, Dr., 67551 Worms, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

㉕ Cholesterische Effektpigmente und Verfahren zu deren Herstellung

㉕ Die Erfindung betrifft verbesserte cholesterische Effektpigmente, Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung.

Die verbesserten Effektpigmente sind durch Zerkleinern cholesterischer Schichten erhältlich. Die Herstellung dieser cholesterischen Schichten erfolgt, indem man auf einen beweglichen Träger wenigstens eine Schicht eines reaktiven, gießfähigen cholesterischen Gemischs durch Gießen aufbringt und eine feste Cholesterenschicht ausbildet.

DE 197 38 369 A 1

Die Erfindung betrifft verbesserte cholesterische Effektpigmente, Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung.

Beim Erwärmen formanisotroper Stoffe können flüssigkristalline Phasen, sogenannte Mesophasen, auftreten. Die einzelnen Phasen unterscheiden sich durch die räumliche Anordnung der Molekülschwerpunkte einerseits sowie durch die Molekülanordnung hinsichtlich der Längsachsen andererseits (G. W. Gray, P. A. Winsor, Liquid Crystals and Plastic Crystals, Ellis Horwood Limited, Chichester 1974). Die nematisch flüssigkristalline Phase zeichnet sich durch Parallelorientierung der Molekül-Längsachsen aus (eindimensionaler Ordnungszustand). Unter der Voraussetzung, daß die nematische Phase aufbauenden Moleküle chiral sind, entsteht eine sogenannte chiral nematische (cholesterische) Phase, bei der die Längsachsen der Moleküle eine zu ihr senkrechte, helixartige Überstruktur ausbilden (H. Baessler, Festkörperprobleme XI, 1971). Der chirale Molekülteil kann sowohl im flüssigkristallinen Molekül selbst vorhanden sein als auch als Dotierstoff zur nematischen Phase gegeben werden, wodurch die chiral nematische Phase induziert wird. Dieses Phänomen wurde zuerst an Cholesterolderivaten untersucht (z. B. H. Baessler, M. M. Labes, J. Chem. Phys. 52, 631 (1970)).

Die chiral nematische Phase hat besondere optische Eigenschaften: eine hohe optische Rotation sowie einen ausgeprägten Zirkulardichroismus, der durch Selektivreflexion von zirkular polarisiertem Licht innerhalb der chiral nematischen Schicht entsteht. Entspricht die Ganghöhe der helixartigen Überstruktur der Wellenlänge des sichtbaren Lichtes, kommt es zur Ausbildung einer sogenannten Grandjean-Textur. Die je nach Blickwinkel unterschiedlich erscheinenden Farben sind abhängig von der Ganghöhe der helixartigen Überstruktur, die ihrerseits vom Verdrillungsvermögen der chiralen Komponente abhängt. Dabei kann insbesondere durch Änderung der Konzentration eines chiralen Dotierstoffs die Ganghöhe und damit der Wellenlängenbereich des selektiv reflektierten Lichts einer chiral nematischen Schicht variiert werden. Solche chiral nematischen Systeme bieten für eine praktische Anwendung interessante Möglichkeiten.

Cholesterische Effektpigmentschichten und die daraus hergestellten Pigmente sind bekannt.

Die EP-A-686 674 und die ihr zugrunde liegende DE-A-44 16 191 beschreibt Interferenzpigmente aus in cholesterischer Anordnung fixierten Molekülen; die Pigmente weisen eine plättchenförmige Struktur und eine, durch ein Beispiel belegte, Schichtdicke von 7 µm auf. Zur Herstellung der Pigmente wird hochviskoses (zähflüssiges) LC-Material auf einen Träger aufgebracht, wobei der Träger unter einer fixierten Rakel mit einer Laufgeschwindigkeit von etwa 2 m/min fortbewegt wird. Hierdurch werden die flüssigkristallinen Moleküle orientiert.

Aus der DE-A-196 39 179 sind lichtdurchlässige Zusammensetzungen bekannt, die Pigmente mit vom Betrachtungswinkel abhängiger Farbigkeit enthalten. Die Zusammensetzungen sollen absorptive Farbstoffe in einer Menge enthalten, die bewirkt, daß der bei Glanzwinkelkonfiguration auftretende winkelabhängige Farbeffekt verstärkt wird, ohne daß bei allen anderen Winkelkonfigurationen die Transparenz der Zusammensetzung entscheidend beeinträchtigt wird. Die Herstellung der Pigmente erfolgt, wie in der oben genannten EP-A-686 674 beschrieben.

Aus der DE-A-196 39 229 ist eine Zusammensetzung bekannt, in der mindestens eine Matrix, die Pigmente mit vom Betrachtungswinkel abhängiger Farbigkeit enthält, räumlich oder flächenförmig strukturiert in Form von Strukturelementen in mindestens einer weiteren Matrix vorliegt. Hierbei sind die Matrices 1 und 2 nicht identisch oder enthalten nichtidentische Pigmente in identischen Konzentrationen. Die Herstellung der Pigmente erfolgt wie in der oben genannten EP-A-686 674 beschrieben.

Die DE-A-196 39 165 beschreibt ein Verfahren zur Erzielung neuer Farbeffekte mittels Pigmenten mit vom Betrachtungswinkel abhängiger Farbigkeit in einer Matrix, wobei die Pigmente nach ihrem Einbringen in die Matrix gezielt raum- und/oder flächenselektiv in der Matrix verkippt werden. Das Verkippen der Pigmente erfolgt vorzugsweise mittels unterschiedlich gerichteter Bewegung der Pigmente in der Matrix oder durch Verwendung von Pigmenten unterschiedlicher Konzentration in der Matrix. Die Herstellung der Pigmente erfolgt wie in der oben genannten EP-A-686 674 beschrieben.

Die DE-A-195 02 413 beschreibt ein Pigment mit vom Betrachtungswinkel abhängiger Farbigkeit, das durch dreidimensionales Vernetzen von orientierten Substanzen flüssigkristalliner Struktur mit chiraler Phase erhalten worden ist. Um ein solches Pigment farbhaltig gegenüber erhöhten Temperaturen zu machen, wird vorgeschlagen, daß das Vernetzen in Gegenwart von zumindest einer weiteren, zumindest zwei vernetzbare Doppelbindungen enthaltenden, farbneutralen Verbindungen durchgeführt wird. Das Auftragen der unvernetzten cholesterischen Mischung erfolgt durch Rakeln, beispielsweise auf eine Folie. Über die Dicke der aufgerakelten Schicht werden keine Angaben gemacht.

Die US-A-5 364 557 beschreibt cholesterische Tinten und Druckfarben, die plättchen- oder schuppenförmige cholesterische Pigmente enthalten. Die Herstellung der Pigmente erfolgt durch Beschichtung eines Transportbandes mit einer cholesterischen Schmelze und nachfolgende Glättung und Ausrichtung des cholesterischen Films mittels einer Messerklinge. Dieser Ausrichtungsschritt wird als essentiell für die Durchführung der Erfindung beschrieben. Die Pigmente können zwei Schichten unterschiedlicher Händigkeit oder zwei Schichten gleicher Händigkeit mit einer dazwischen liegenden weiteren Schicht umfassen, die die Drehrichtung des zirkular polarisierten Lichts umkehrt. Eine Licht absorbierende Schicht wird nicht erwähnt.

Aus der US-A-5 599 412 ist ein Herstellungsverfahren und eine Apparatur zur Herstellung von cholesterischen Tinten und Druckfarben bekannt. Das geschmolzene Polymer wird, wie in der zuvor zitierten US-A-5 364 557 beschrieben, aufgetragen und ausgerichtet.

Die DE-A-44 18 076 beschreibt Effektlacke bzw. Effektlackierungen, die Interferenzpigmente aus veresterten Celluloseethern enthalten. Mit diesen Interferenzpigmenten sollen sich bei dem Lack von der Lichteinfallrichtung und von der Betrachtungsrichtung abhängige Farbwechsel oder besonders intensive Farbtöne mit bisher nicht bekannter Brillanz auf dem damit lackierten Gegenstand herstellen lassen. Die Pigmente werden durch Zerkleinern cholesterischer Schichten hergestellt, die nach dem Aushärten eine Dicke von 5 bis 200 µm haben sollen. Die Auftragung der Schichten erfolgt beispielsweise durch Rakeln. In den Beispielen wird eine Schichtdicke von etwa 10 µm angegeben.

Die DE-A-196 297 61 beschreibt kosmetische oder pharmazeutische Zubereitungen, die Pigmente mit vom Betrachtungswinkel abhängiger Farbigkeit enthalten.

tungswinkel abhängiger Farbigkeit enthalten. Die Pigmente enthalten mindestens eine orientierte vernetzte Substanz mit flüssigkristalliner Struktur und mit chiraler Phase. Die Pigmente sind von plättchenförmiger Gestalt und weisen eine Dicke von 1 bis 20 µm auf. Die Herstellung der Pigmente erfolgt, wie in der oben genannten EP-A-686 674 beschrieben, wobei die Schichtdicke jedoch 5 µm statt 7 µm betragen soll.

Aus der WO 96/02597 ist ein Verfahren zur Beschichtung oder zum Bedrucken von Unterlagen mit einem Mittel bekannt, das ein chirales oder achirales, flüssigkristallines Monomer und eine nichtflüssigkristalline, chirale Verbindung enthält. Die flüssigkristallinen Monomere sind vorzugsweise photochemisch polymerisierbare Bisacrylate. Um die für die Ausbildung der erwünschten optischen Eigenschaften notwendige einheitliche Orientierung der cholesterischen Phase auch auf komplex geformten, großen Oberflächen zu erreichen, ist die Beimischung eines polymeren Bindemittels notwendig. Die Herstellung der Schichten, über deren Dicke nichts gesagt wird, erfolgt durch verschiedene Druckverfahren oder durch Spritzen. Die Auftragung mittels eines Gießspaltes wird als möglich erwähnt, jedoch in keinem der 33 Beispiele exemplifiziert.

Aus der DE-A-196 02 795 ist ein Verfahren zur Herstellung von Pigmentpartikeln bekannt. Die Pigmentpartikel weisen eine weitgehend einheitliche, definierte Form und Größe auf, da sie entweder durch Polymerisation einer polymerisierbaren Mischung in einheitlich dimensionierten Vertiefungen oder durch Vorformung mittels eines Druckverfahrens und nachfolgende Polymerisation hergestellt werden. Die Schichtdicke der Pigmente wird nicht erwähnt. Die Bedeutung des Einsatzes polymerer Bindemittel und/oder monomerer Verbindungen, die durch Polymerisation in ein polymeres Bindemittel überführt werden können, für die Verbesserung der Fließviskosität, wird besonders betont.

Die DE-A-196 02 848 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Pigmenten, wobei eine polymerisierbare Mischung eingesetzt wird, die unter anderem zwingend ein polymeres Bindemittel und/oder monomere Verbindungen, die durch Polymerisation in ein polymeres Bindemittel überführt werden, und/oder ein Dispergierhilfsmittel enthält. Diese Hilfsmittel sollen eine beträchtliche Verbesserung der Fließviskosität bewirken.

Aus der DE-A-42 40 743 sind Pigmente mit vom Betrachtungswinkel abhängiger Farbigkeit bekannt. Die Pigmente werden bevorzugt aus dreidimensional vernetzbaren Polyorganosiloxanen hergestellt, wobei die Flüssigkristallmasse auf eine Metall-, Kunststoff- oder Glasunterlage aufgerakelt, thermisch oder photochemisch vernetzt und das Vernetzungsprodukt dann von der Unterlage abgelöst wird. Die Pigmente weisen vorzugsweise eine Dicke von 5 bis 50 µm auf.

Die EP-B-383 376 beschreibt Flüssigkristallpigmente, die plättchenförmige Partikel umfassen, die wenigstens teilweise mit flüssigkristallinem Material beschichtet sind. Die Beschichtung erfolgt durch Dispergieren der plättchenförmigen Partikel in einem Lösungsmittel, in dem flüssigkristallines Material gelöst ist und nachfolgendes Ausfällen wenigstens eines Teils des flüssigkristallinen Materials auf die Partikel. Gleichmäßige und exakt parallel zur mittleren Schicht angeordnete cholesterische Schichten sind mittels dieses Verfahrens nicht herstellbar. Die Pigmente sind offensichtlich nicht volldeckend, da sie vorzugsweise auf schwarze Oberflächen aufgetragen werden sollen.

Die oben beschriebenen Verfahren zur Herstellung cholesterischer Schichten besitzen den gravierenden Nachteil, daß die erreichbaren Auftragsgeschwindigkeiten sehr gering sind. Eine Herstellung cholesterischer Schichten, z. B. für Effektfolien oder Effektpigmente im großtechnischen Maßstab ist deshalb praktisch nicht möglich. Die mit Hilfe bekannter Verfahren herstellbaren cholesterischen Pigmente besitzen ebenfalls eine Reihe von Nachteilen. Pigmente mit Schichtdicken < 5 µm sind nicht herstellbar, und außerdem ist die Schichtdickenschwankung unbefriedigend hoch. Dadurch werden auch die gewünschten optischen Eigenschaften, wie Glanz und Farbtintensität, negativ beeinflusst. Außerdem ist die Auftragung mehrerer cholesterischer Schichten übereinander nicht zufriedenstellend möglich, da auf diese Weise hergestellte mehrschichtige Effektpigmente oder Folien zu dick und damit schlecht verarbeitbar wären.

Insbesondere für eine Anwendung in Automobillacken sind Pigmente mit einem Durchmesser von etwa 20 bis 30 µm erwünscht. Die Pigmente sollen, damit sie sich beispielsweise in einer Lackierung richtig orientieren, ein Verhältnis Pigmentdicke : Pigmentlänge von etwa 1 : 5 aufweisen. Mit Hilfe bekannter Verfahren lassen sich Mehrschichtpigmente daher nur mit Durchmessern von etwa 70 µm herstellen, die für viele Anwendungen zu groß sind. Auch die Herstellung von Pigmenten mit Durchmessern von ≤ 30 µm ist bereits problematisch.

Die mit Hilfe bekannter Verfahren hergestellten Interferenzpigmente müssen für die Absorption des transmittierenden Wellenlängenbereiches entweder zusätzliche Pigmente in der Cholestermatrix enthalten oder auf einen farbigen Untergrund aufgebracht werden. Beim Einbau von Fremdpigmenten in die flüssigkristalline Masse ist von Nachteil, daß durch Absorption und Streulicht ein erheblicher Teil des reflektierenden Wellenbereiches absorbiert bzw. gestreut wird, so daß der besondere Vorteil der Interferenzpigmente auf cholesterischer Basis weitgehend aufgehoben wird. Das gleiche Problem tritt auf, wenn man cholesterische Pigmente mit absorbierenden Pigmenten in Lackzubereitungen einmisch. Farbeindruckstörende Reflexionen sind nur vermeidbar, wenn das absorbierende Pigment möglichst feinteilig in die Cholestermatrix eindispersiert wird. Nach allgemeinen Erfahrungen gelingt dies nur, wenn das Pigment mit eigens auf die Pigmentoberfläche abgestimmten Additiven dispergiert wird. Diese Verbindungen, wie z. B. Fettsäuren, Salze der Fettsäuren, Sojalecithine oder Phosphorsäureester stören jedoch die Ausbildung der helikalen Orientierung und verhindern damit eine optimale Farbausbildung. Erfolgt die Absorption dagegen über eine farbige Unterschicht, ist eine gleichmäßig hohe Untergrundqualität notwendig, um den erwünschten Gesamteindruck der Effektschichtung zu erzielen. Daher muß ein erheblicher Aufwand zur Vorbehandlung des Untergrundes getrieben werden. Ein idealer Untergrund für maximale Brillanz müßte schwarz/spiegelglänzend beschaffen sein, was beispielsweise bei Autokarosserien nur sehr schwierig zu realisieren ist.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, Effektpigmente und -folien bereitzustellen, welche die beschriebenen Nachteile des Standes der Technik nicht mehr aufweisen. Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein verbessertes Verfahren zur Herstellung cholesterischer Schichten bereitzustellen.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß die der Erfindung zugrunde liegenden Aufgaben gelöst werden können, wenn man zur Herstellung cholesterischer Schichten im Gegensatz zum Stand der Technik ein z. B. durch Verdünnen gießfähig gemachtes cholesterisches Gemisch verwendet.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit ein Verfahren zur Herstellung von cholesterischen Schichten, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man auf einen, vorzugsweise beweglichen, Träger wenigstens eine Schicht eines reakti-

ven, gießfähigen cholesterischen Gemischs durch Gießen aufbringt und eine feste Cholesterenschicht ausbildet. Vorzugsweise trägt man das reaktive, gießfähige cholesterische Gemisch in der isotropen Phase auf. In einer bevorzugten Ausführungsform verdünnt man das reaktive, gießfähige cholesterische Gemisch vor dem Gießen und bildet die feste Cholesterenschicht gegebenenfalls unter (d. h. während oder nach) Entfernen des Verdünnungsmittels aus. Die Ausbildung der festen Cholesterenschicht kann durch Vernetzung, durch Polymerisation oder durch schnelles Abkühlen unter die Glasübergangstemperatur (Einfrieren der cholesterischen Phase) erfolgen, wobei im Rahmen der vorliegenden Erfindung unter Vernetzung die kovalente Verknüpfung polymerer Verbindungen und unter Polymerisation die kovalente Verknüpfung monomerer Verbindungen zu Polymeren verstanden wird. Unter Härtung wird Vernetzung, Polymerisation oder das Einfrieren der cholesterischen Phase verstanden. Ein Gemisch wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung als reaktiv bezeichnet, wenn wenigstens eine in dem Gemisch enthaltene Verbindung zur Ausbildung kovalenter Verknüpfungen befähigt ist.

Der bewegliche Träger ist vorzugsweise bandförmig und besteht z. B. aus einer Metall-, Papier- oder Kunststoffoliebahn.

Die erfindungsgemäße Herstellung cholesterischer Schichten, die ihrerseits wiederum zur Produktion von Effektfolien und Effektpigmenten verwendet werden können, bietet eine Reihe überraschender Vorteile:

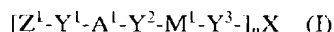
- a) Entgegen bisheriger Annahmen ist eine Orientierung der Cholester-Helices insbesondere vorteilhaft bei Verwendung verdünnter Cholesterlösungen möglich. Entgegen der allgemeinen Erwartung beobachtet man eine besonders gleichmäßige Ausrichtung der Helices in den erfindungsgemäß hergestellten Schichten.
- b) Eine Nachorientierung der gegossenen (noch unpolymersierten bzw. unvernetzten) Schicht zur Ausrichtung der Cholesteren ist nicht notwendig.
- c) Die erzeugten Cholesterschichten besitzen eine extrem homogene Schichtdicke.
- d) Äußerst dünne Cholesterschichten sind in reproduzierbarer Weise herstellbar. e) Die erzeugten Cholesterschichten sind auf beiden Seiten extrem glatt und deshalb hochglänzend.
- f) Farbbrillanz und Glanz der damit hergestellten Effektfolien und -pigmente sind im Vergleich zum Stand der Technik deutlich verbessert.
- g) Eine kostengünstige Herstellung von Effektpigmenten und -folien sowie deren Verwendung bei der Serienproduktion von Wirtschaftsgütern, wie z. B. Kraftfahrzeugen, wird erstmals ermöglicht.
- h) Brillante mehrschichtige Effektpigmente mit einem Durchmesser von 30 µm, insbesondere ≤ 20 µm, wie sie beispielsweise für Kfz-Lackierungen erwünscht sind, sind in reproduzierbarer Weise herstellbar.
- i) Der Farbeindruck der gehärteten Cholesterschicht ist von externen Stimuli weitgehend unabhängig, d. h. über einen weiten Temperatur- und Druckbereich stabil.

Das cholesterische Gemisch wird vorzugsweise mit einem Anteil an Verdünnungsmittel von etwa 5 bis 95 Gew.-%, insbesondere etwa 30 bis 80 Gew.-%, insbesondere etwa 40 bis 70 Gew.-%, besonders bevorzugt etwa 55 bis 60 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht dem aufzubringenden Gemischs, aufgetragen.

Vorzugsweise setzt man in dem erfindungsgemäßen Verfahren ein gießfähiges, reaktives cholesterisches Gemisch ein, das ausgewählt ist unter Gemischen, enthaltend:

- a) mindestens ein cholesterisches, polymerisierbares Monomer in einem inerten Verdünnungsmittel; oder
- b) mindestens ein achirales, nematisches, polymerisierbares Monomer und eine chirale Verbindung in einem inerten Verdünnungsmittel; oder
- c) mindestens ein cholesterisches, vernetzbares Polymer in einem inerten Verdünnungsmittel; oder
- d) ein cholesterisches Polymer in einem polymerisierbaren Verdünnungsmittel; oder
- e) mindestens ein cholesterisches Polymer, dessen cholesterische Phase durch schnelles Abkühlen unter die Glasübergangstemperatur eingefroren werden kann.

Bevorzugte Monomere der Gruppe a) sind in der DE-A-196 02 848 beschrieben, auf die hiermit in vollem Umfang Bezug genommen wird. Insbesondere umfassen die Monomere a) mindestens ein chirales, flüssigkristallines, polymerisierbares Monomer der Formel I



in der die Variablen die folgende Bedeutung haben:

Z¹ eine polymerisierbare Gruppe oder ein Rest, der eine polymerisierbare Gruppe trägt,
Y¹, Y², Y³ unabhängig voneinander chemische Bindungen, Sauerstoff, Schwefel,

-CO-O-, -O-CO-, -O-CO-C-,

-CO-N(R)- oder -N(R)-CO-,

A¹ ein Spacer,

M¹ eine mesogene Gruppe,

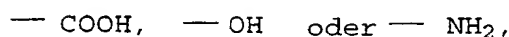
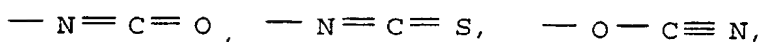
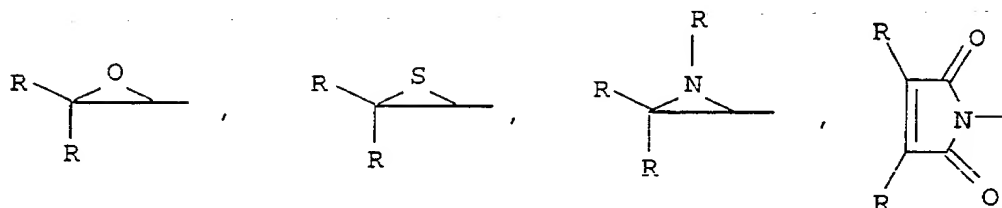
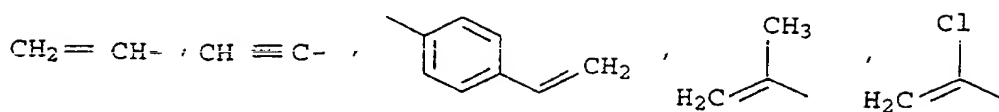
X ein n-wertiger chiraler Rest,

R Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl,

n 1 bis 6,

wobei die Reste Z¹, Y¹, Y², Y³, A¹ und M¹, gleich oder verschieden sein können, wenn n größer als 1 ist.

Bevorzugte Reste Z¹ sind:



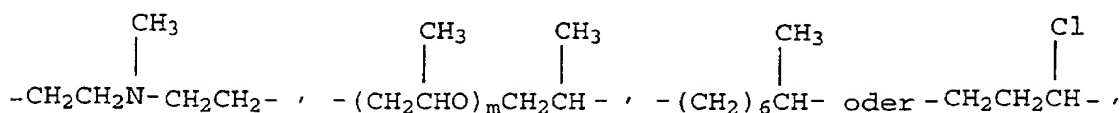
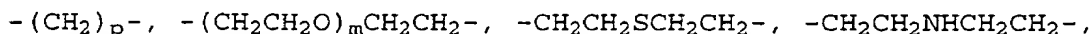
wobei die Reste R gleich oder verschieden sein können und Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl oder tert.-Butyl, bedeuten. Von den reaktiven polymerisierbaren Gruppen können die Cyanate spontan zu Cyanuraten trimerisieren und sind daher bevorzugt. Die anderen genannten Gruppen benötigen zur Polymerisation weitere Verbindungen mit komplementären reaktiven Gruppen. So können beispielsweise Isocyanate mit Alkoholen zu Urethanen und mit Aminen zu Harnstoffderivaten polymerisieren. Analoges gilt für Thiirane und Aziridine. Carboxylgruppen können zu Polyestern und Polyamiden kondensiert werden. Die Maleinimidogruppe eignet sich besonders zur radikalischen Copolymerisation mit olefinischen Verbindungen wie Styrol. Die komplementären reaktiven Gruppen können dabei entweder in einer zweiten erfindungsgemäßen Verbindung vorhanden sein, die mit der ersten gemischt wird, oder sie können durch Hilfsverbindungen, die 2 oder mehr dieser komplementären Gruppen enthalten, in das polymere Netzwerk eingebaut werden.

Besonders bevorzugte Gruppierungen Z¹-Y¹ sind Acrylat und Methacrylat.

Y¹-Y³ können die oben genannten Bedeutungen haben, wobei unter einer chemischen Bindung eine kovalente Einfachbindung verstanden werden soll.

Als Spacer A¹ kommen alle für diesen Zweck bekannten Gruppen in Betracht. Die Spacer enthalten in der Regel 2 bis 30, vorzugsweise 2 bis 12 C-Atome und bestehen aus linearen aliphatischen Gruppen. Sie können in der Kette z. B. durch O, S, NH oder NCH₃ unterbrochen sein, wobei diese Gruppen nicht benachbart sein dürfen. Als Substituenten für die Spacerkette kommen dabei noch Fluor, Chlor, Brom, Cyan, Methyl oder Ethyl in Betracht.

Repräsentative Spacer sind beispielsweise:

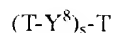


wobei

m für 1 bis 3 und

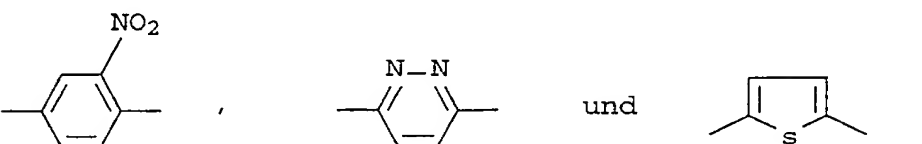
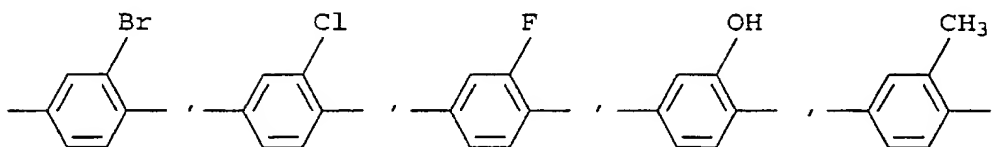
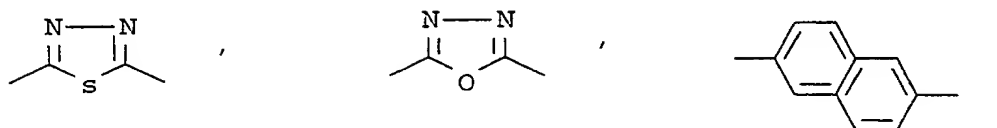
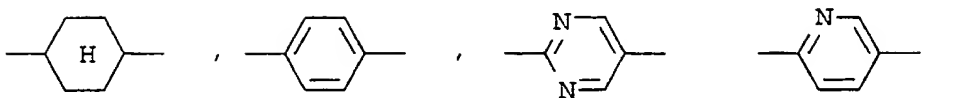
p für 1 bis 12 steht.

Die mesogene Gruppe M¹ hat vorzugsweise die Struktur

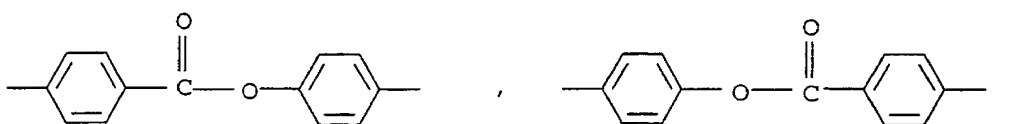
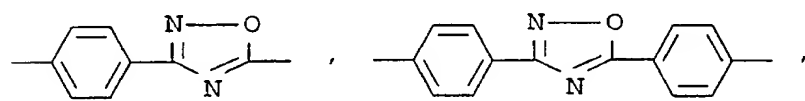
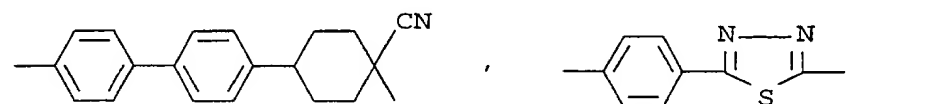
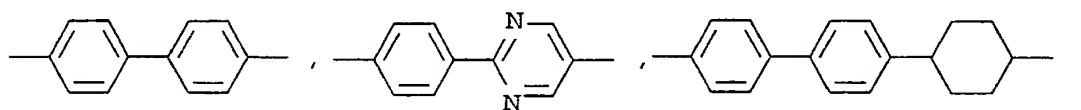
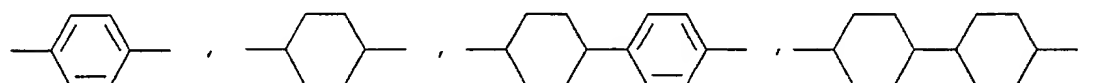


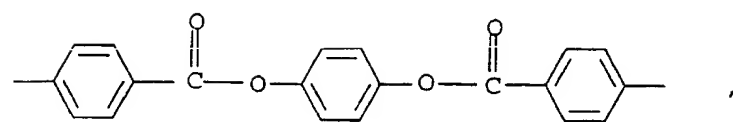
wobei Y⁸ ein Brückenglied gemäß einer der Definitionen von Y¹, s eine Zahl von 1 bis 3 und T gleiche oder verschiedene zweiwertige isocycloaliphatische, heterocycloaliphatische, isoaromatische oder heteroaromatische Reste bedeuten.

Die Reste T können auch durch C₁-C₄-Alkyl, Fluor, Chlor, Brom, Cyan, Hydroxy oder Nitro substituierte Ringsysteme sein. Bevorzugte Reste T sind:

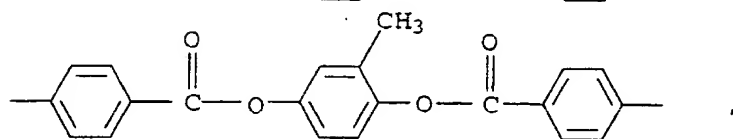


Besonders bevorzugt sind die folgenden mesogenen Gruppen M¹:

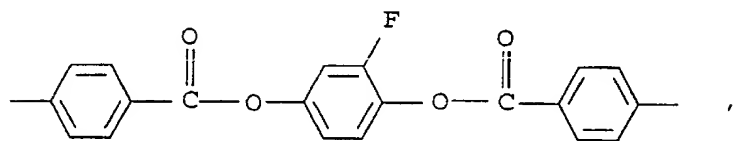




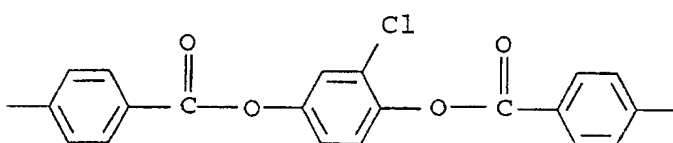
5



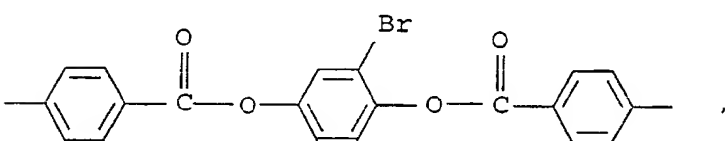
10



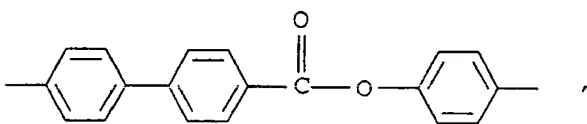
15



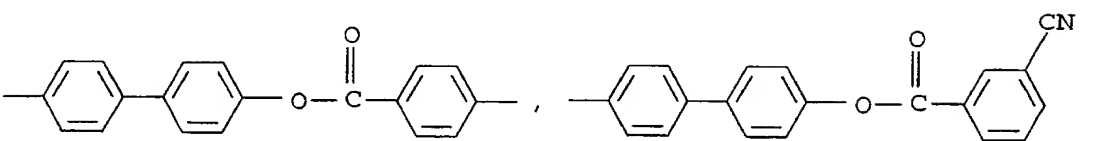
20



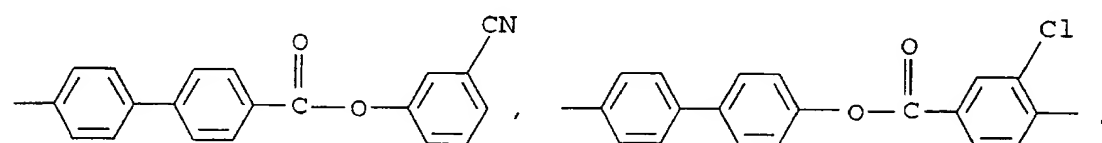
25



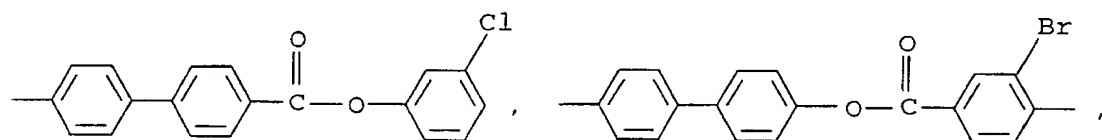
35



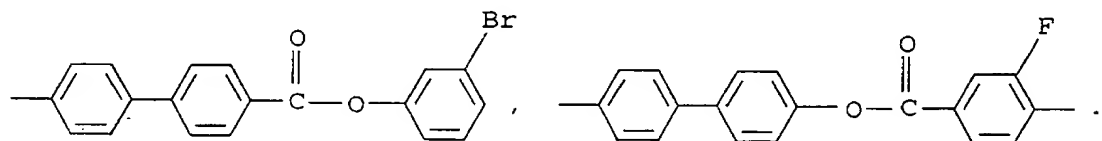
40



45



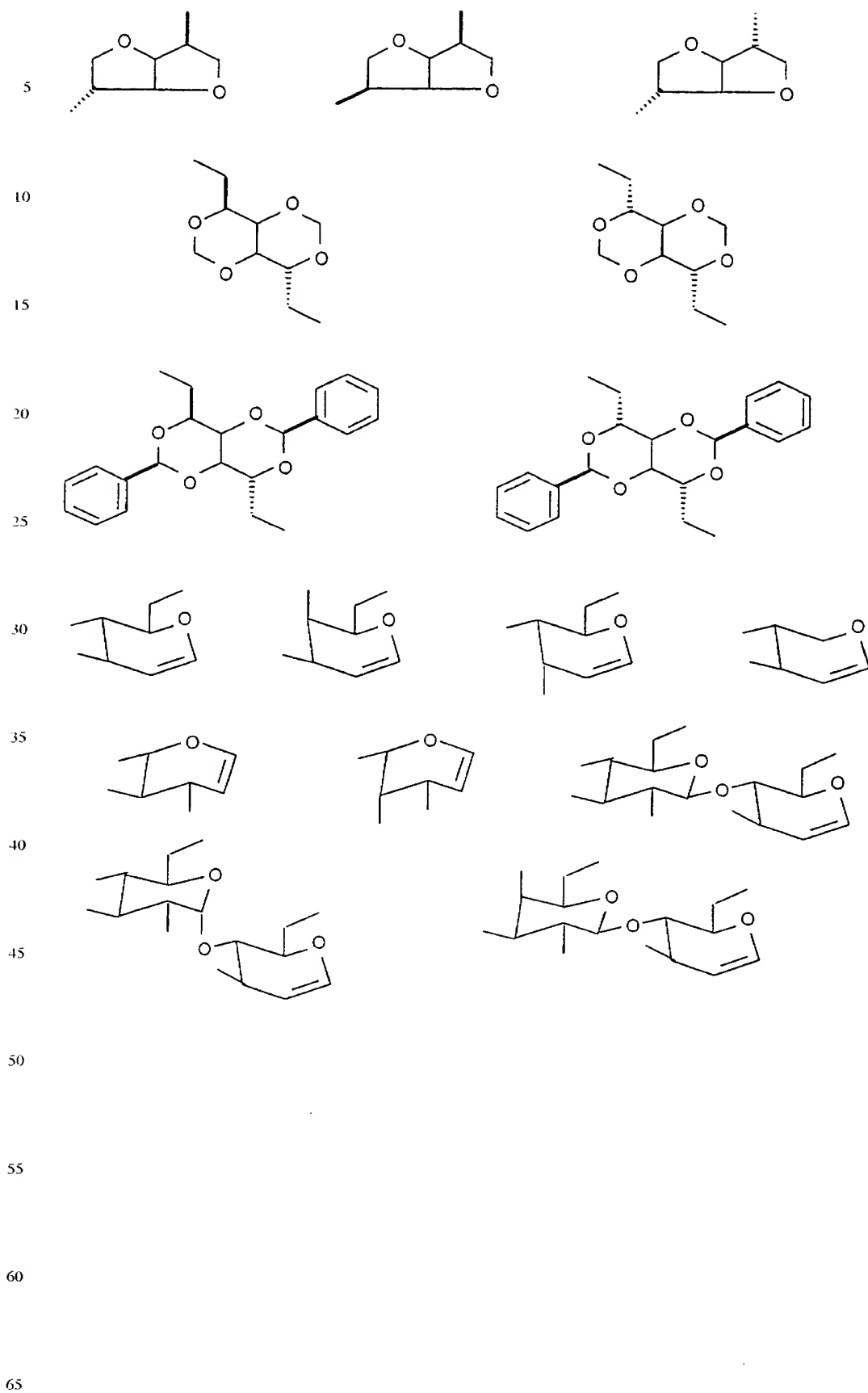
50

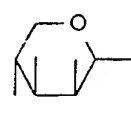
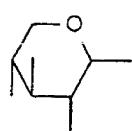
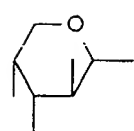
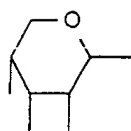


55

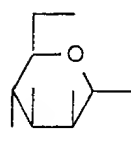
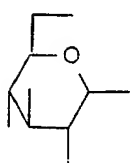
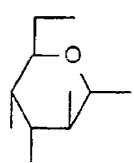
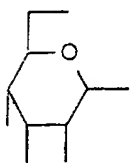
Von den chiralen Resten X der Verbindungen der Formel I sind u. a. aufgrund der Verfügbarkeit insbesondere solche bevorzugt, die sich von Zuckern, Binaphthyl- oder Biphenylderivaten sowie optisch aktiven Glykolen, Dialkoholen oder Aminosäuren ableiten. Bei den Zuckern sind insbesondere Pentosen und Hexosen und davon abgeleitete Derivate zu nennen.

Beispiele für Reste X sind die folgenden Strukturen, wobei die endständigen Striche jeweils die freien Valenzen bedeuten.

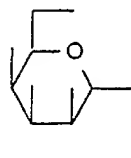
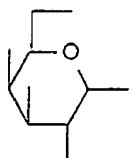
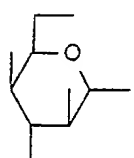
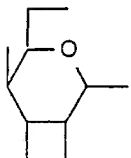




5

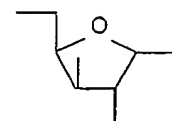
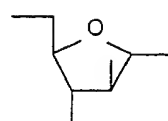
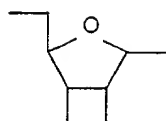
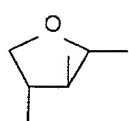
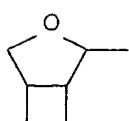


10

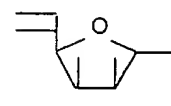
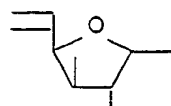
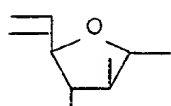
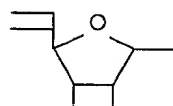
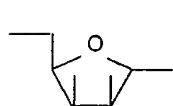


15

20

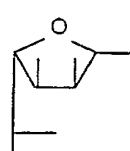
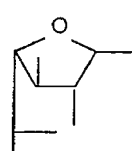
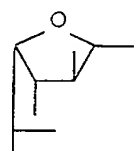
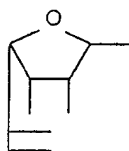


25

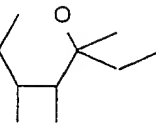
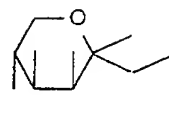
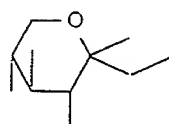
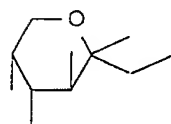
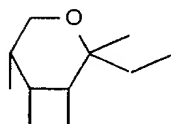


30

35

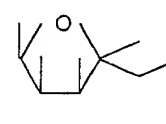
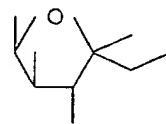
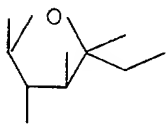
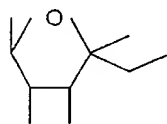
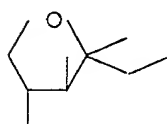


40



45

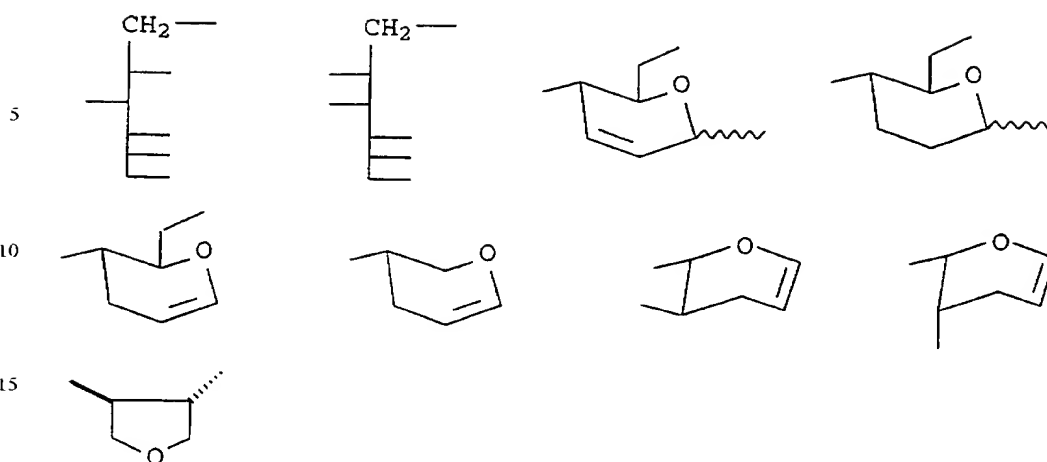
50



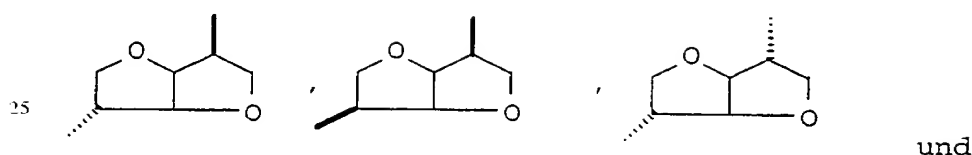
55

60

65



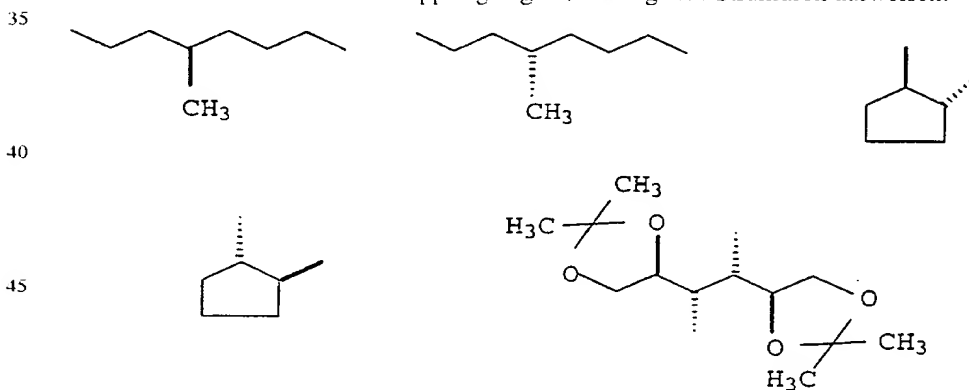
20 Besonders bevorzugt sind



30

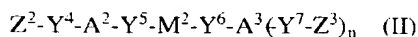
Weiterhin sind auch chirale Gruppen geeignet, die folgende Strukturen aufweisen:

35



50 Weitere Beispiele sind in der deutschen Anmeldung P 43 42 280.2 aufgeführt.
n ist bevorzugt 2.

Als bevorzugte Monomere der Gruppe b) enthält das polymerisierbare Gemisch im erfindungsgemäßen Verfahren mindestens ein achirales flüssigkristallines polymerisierbares Monomer der Formel II



in der die Variablen die folgende Bedeutung haben:

Z^2, Z^3 gleiche oder verschiedene polymerisierbare Gruppen oder Reste, die eine polymerisierbare Gruppe enthalten

n 0 oder 1

Y^4, Y^5, Y^6, Y^7 unabhängig voneinander chemische Bindungen, Sauerstoff, Schwefel,

$-CO-O-, -O-CO-, -O-CO-O-,$

$-CO-N(R)-$ oder $-N(R)-CO-,$

A^2, A^3 gleiche oder verschiedene Spacer und

M^2 eine mesogene Gruppe.

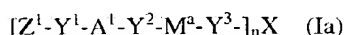
Dabei gelten für die polymerisierbaren Gruppen, die Brückenglieder Y^4 bis Y^7 , die Spacer und die mesogene Gruppe die gleichen Bevorzugungen wie für die entsprechenden Variablen der Formel I.

Außerdem enthält das Gemisch nach b) eine chirale Verbindung. Die chirale Verbindung bewirkt die Verdrillung der

achiralen flüssigkristallinen Phase zu einer cholesterischen Phase. Dabei hängt das Ausmaß der Verdrillung von der Verdrillungsfähigkeit des chiralen Dotierstoffs und von seiner Konzentration ab. Damit hängt also die Ganghöhe der Helix und wiederum auch die Interferenzfarbe von der Konzentration des chiralen Dotierstoffs ab.

Es kann daher für den Dotierstoff kein allgemeingültiger Konzentrationsbereich angegeben werden. Der Dotierstoff wird in der Menge zugegeben, bei der der gewünschte Farbeffekt entsteht.

Bevorzugte chirale Verbindungen sind solche der Formel Ia



in der Z^1 , Y^1 , Y^2 , Y^3 , A^1 , X und n die obengenannten Bedeutung haben und M^a ein zweiwertiger Rest ist, der mindestens ein hetero- oder isocyclisches Ringsystem enthält.

Der Molekülteil M^a ähnelt dabei den beschriebenen mesogenen Gruppen, da auf diese Weise eine besonders gute Kompatibilität mit der flüssigkristallinen Verbindung erreicht wird. M^a muß jedoch nicht mesogen sein, da die Verbindung Ia lediglich durch ihre chirale Struktur eine entsprechende Verdrillung der flüssigkristallinen Phase bewirken soll. Bevorzugte Ringsysteme, die in M^a enthalten sind, sind die oben erwähnten Strukturen T, bevorzugte Strukturen M^a solche der oben genannten Formel $(T-Y^8)_s-T$. Weitere Monomere und chirale Verbindungen der Gruppe b) sind in der WO 97/00600 und der ihr zugrundeliegenden DE-A-195 324 08 beschrieben, auf die hiermit in vollem Umfang Bezug genommen wird.

Bevorzugte Polymere der Gruppe c) sind cholesterische Cellulosederivate, wie sie in der DE-A-197 136 38 beschrieben werden, insbesondere cholesterische Mischester von

(VI) Hydroxyalkylethern der Cellulose mit

(VII) gesättigten, aliphatischen oder aromatischen Carbonsäuren und

(VIII) ungesättigten Mono- oder Dicarbonsäuren.

Besonders bevorzugt sind Mischester, bei denen die über Etherfunktionen gebundenen Hydroxyalkylreste der Komponente VI geradkettige oder verzweigte C_2 - C_{10} -Hydroxyalkylreste, insbesondere Hydroxypropyl- und/oder Hydroxyethylreste umfassen. Die Komponente VI der erfindungsgemäßen Mischester weist vorzugsweise ein Molekulargewicht von etwa 500 bis etwa 1 Million auf. Bevorzugtermaßen sind die Anhydroglukose-Einheiten der Cellulose mit einem durchschnittlichen molaren Substitutionsgrad von 2 bis 4 mit Hydroxyalkylresten verethert. Die Hydroxyalkylgruppen in der Cellulose können gleich oder verschieden sein. Bis zu 50% davon können auch durch Alkylgruppen (insbesondere C_1 - C_{10} -Alkylgruppen) ersetzt werden. Ein Beispiel hierfür ist die Hydroxypropylmethylcellulose.

Als Komponente VII der einsetzbaren Mischester sind geradkettige aliphatische C_1 - C_{10} -Carbonsäuren, insbesondere C_2 - C_6 -Carbonsäuren, verzweigte aliphatische C_4 - C_{10} -Carbonsäuren, insbesondere C_4 - C_6 -Carbonsäuren oder geradkettige oder verzweigte Halogencarbonsäuren brauchbar. Die Komponente VII kann auch Benzoesäure oder aromatisch substituierte aliphatische Carbonsäuren, insbesondere Phenyllessigsäure sein. Besonders bevorzugt ist die Komponente VII ausgewählt unter Essigsäure, Propionsäure, n-Buttersäure, Isobuttersäure oder n-Valeriansäure, insbesondere unter Propionsäure, 3-Cl-Propionsäure, n-Buttersäure oder Isobuttersäure.

Vorzugsweise ist die Komponente VIII ausgewählt unter ungesättigten C_3 - C_{12} -Mono- oder Dicarbonsäuren oder Halbestern einer derartigen Dicarbonsäure, insbesondere α,β -ethylenisch ungesättigten C_3 - C_6 -Mono- oder Dicarbonsäuren oder Halbestern der Dicarbonsäuren.

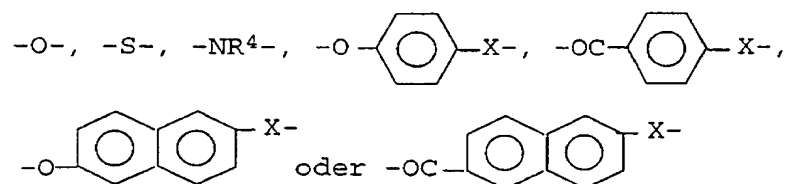
Die Komponente VIII der einsetzbaren Mischester ist besonders bevorzugt ausgewählt unter Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Vinyllessigsäure, Maleinsäure, Fumarsäure oder Undecensäure, insbesondere unter Acrylsäure oder Methacrylsäure.

Vorzugsweise ist die Komponente VI mit einem durchschnittlichen molaren Substitutionsgrad von 1,5 bis 3, insbesondere von 1,6 bis 2,7, besonders bevorzugt von 2,3 bis 2,6 mit der Komponente VII und VIII verestert. Vorzugsweise sind etwa 1 bis 30%, insbesondere 1 bis 20% oder 1 bis 10%, besonders bevorzugt etwa 5 bis 7% der OH-Gruppen der Komponente VI mit der Komponente VIII verestert.

Das Mengenverhältnis der Komponente VII zu Komponente VIII bestimmt den Farbton des Polymers.

Gut geeignete Polymere der Gruppe c) sind außerdem die in der DE-A-197 17 371 beschriebenen, propargylterminierten, cholesterischen Polyester oder Polycarbonate.

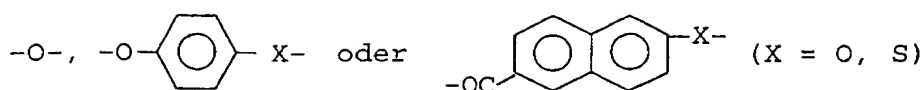
Bevorzugt unter diesen Verbindungen sind Polyester oder Polycarbonate mit wenigstens einer Propargylendgruppe der Formel $R^3C \equiv C-CH_2-$, worin R^3 für H, C_1 - C_4 -Alkyl, Aryl oder Ar- C_1 - C_4 -alkyl (z. B. Benzyl oder Phenethyl) steht, die direkt oder über ein Bindeglied an die Polyester oder Polycarbonate gebunden ist. Das Bindeglied ist vorzugsweise ausgewählt unter



(die Propargylgruppe ist an X gebunden).

worin R^4 für H, C_1 - C_4 -Alkyl oder Phenyl steht, X für O, S oder NR^2 steht, und R^2 für H, C_1 - C_4 -Alkyl oder Phenyl steht.

Vorzugsweise ist in den Polyestern die Propargylendgruppe über



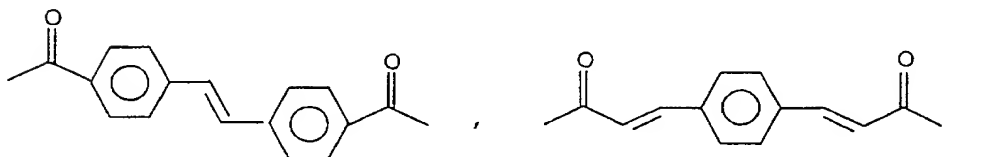
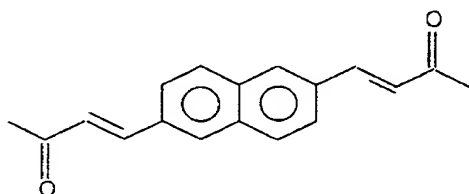
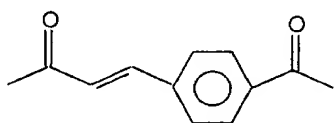
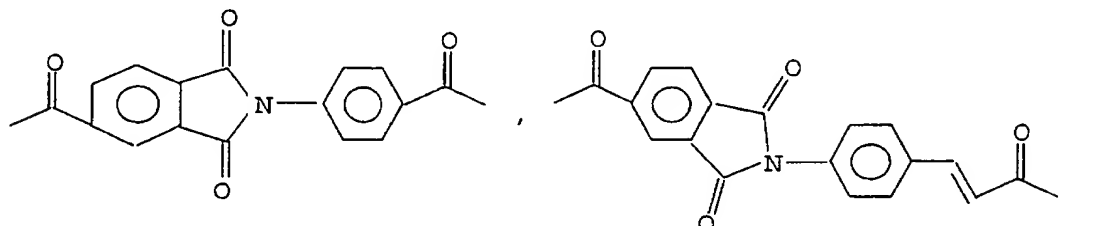
gebunden.

Die Polyester enthalten vorzugsweise

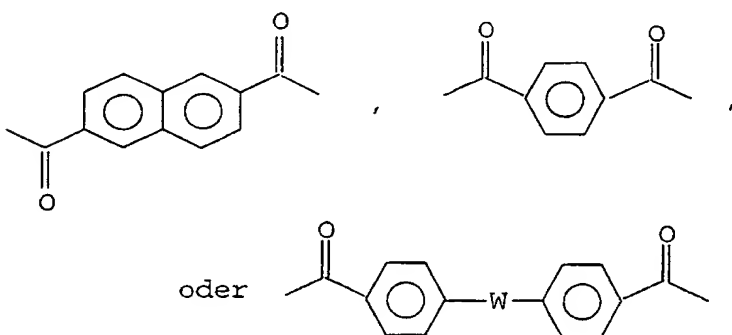
(IX) mindestens eine aromatische oder araliphatische Dicarbonsäureeinheit und/oder mindestens eine aromatische oder araliphatische Hydroxycarbonsäureeinheit und

(X) mindestens eine Dioleinheit.

Bevorzugte Dicarbonsäureeinheiten sind solche der Formel



insbesondere solche der Formel



wobei jede der Phenylgruppen bzw. die Naphthylgruppe 1, 2 oder 3 Substituenten aufweisen kann, die unabhängig voneinander ausgewählt sind unter C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Halogen oder Phenyl, wobei in den obigen Formeln

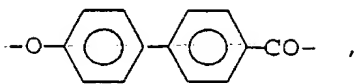
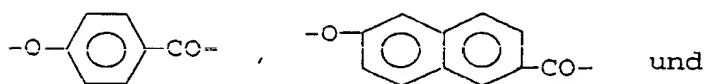
W für NR, S, O, (CH₂)_pO(CH₂)_q, (CH₂)_m oder eine Einfachbindung steht,

R Alkyl oder Wasserstoff bedeutet,

m eine ganze Zahl von 1 bis 15 bedeutet, und

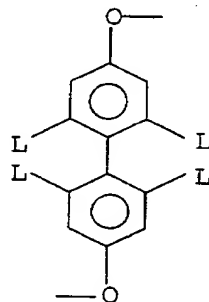
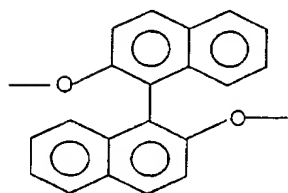
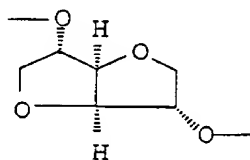
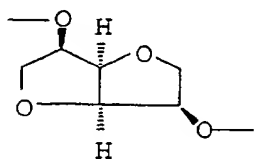
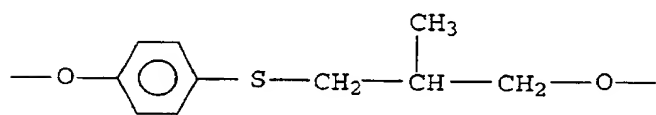
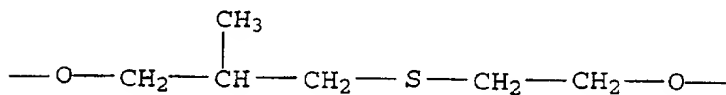
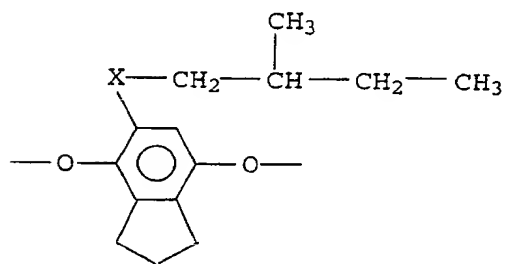
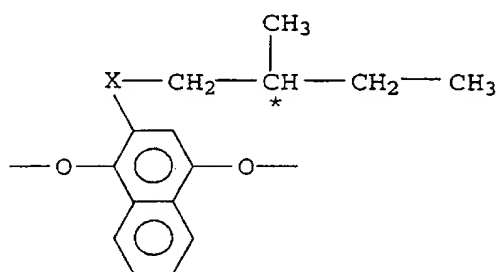
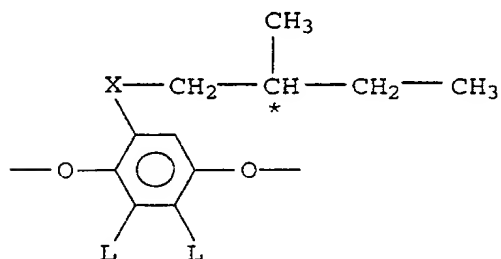
p und q unabhängig voneinander für ganze Zahlen von 0 bis 10 stehen.

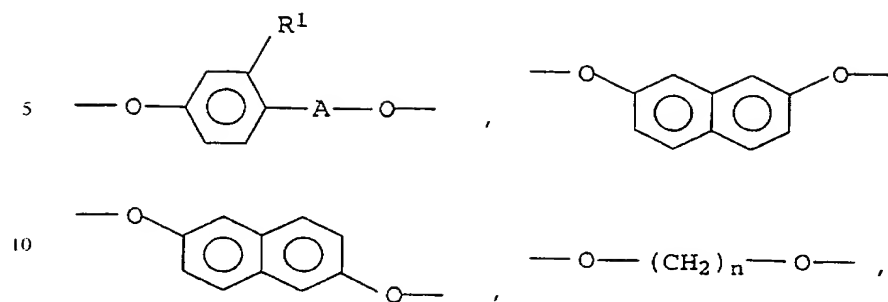
Bevorzugte Hydroxycarbonsäureeinheiten sind solche der Formel



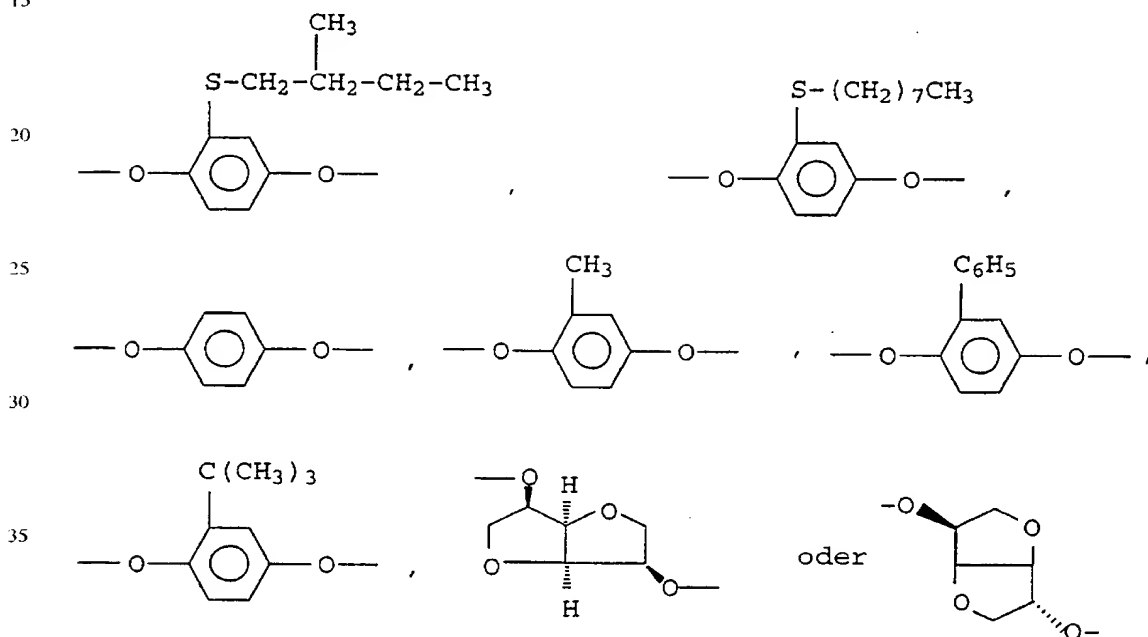
wobei jede Phenylgruppe oder die Naphthylgruppe 1, 2 oder 3 Substituenten aufweisen kann, die unabhängig voneinander ausgewählt sind unter C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Halogen oder Phenyl.

Bevorzugte Dioleinheiten sind solche der Formel





insbesondere solche der Formel

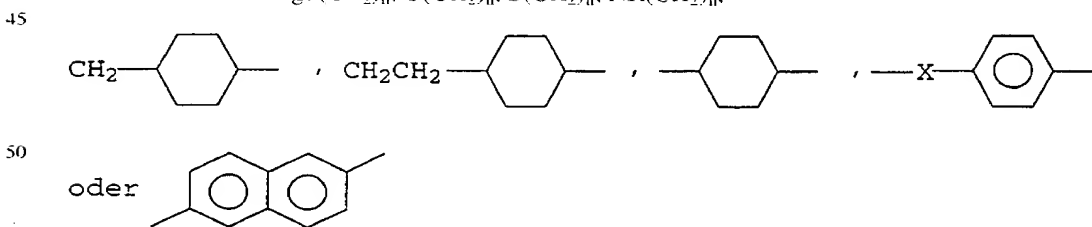


wobei in den obigen Formeln

L für Alkyl, Alkoxy, Halogen, COOR, OCOR, CONHR oder NHCOR steht,

X für S, O, N, CH₂ oder eine Einfachbindung steht,

A eine Einfachbindung, (CH₂)ₙ, O(CH₂)ₙ, S(CH₂)ₙ, NR(CH₂)ₙ,



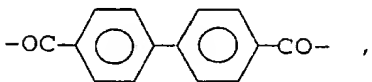
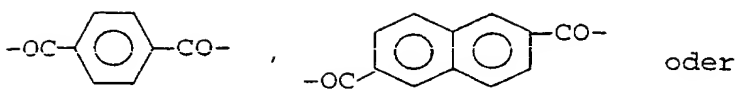
bedeutet,

R Alkyl oder Wasserstoff bedeutet,

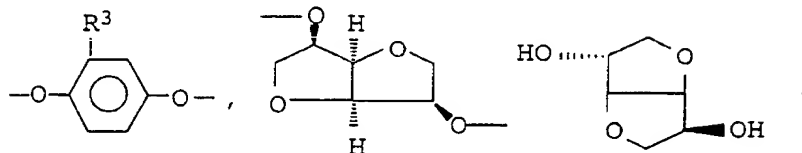
R¹ Wasserstoff, Halogen, Alkyl oder Phenyl bedeutet und

n eine ganze Zahl von 1 bis 15 bedeutet.

Bevorzugt sind Polyester, die mindestens eine Dicarbonsäureeinheit der Formel

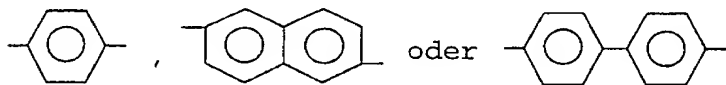


und mindestens eine Dioleinheit der Formel



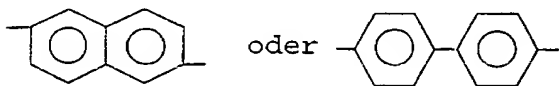
wobei R^3 für H, Halogen, $\text{C}_1\text{--C}_4$ -Alkyl, insbesondere CH_3 oder $\text{C}(\text{CH}_3)_3$, oder Phenyl steht, enthalten.

Weitere bevorzugte Verbindungen sind Diester der Formel $\text{P--Y--B--CO--O--A--O--CO--B--Y--P}$, worin P für eine Propargylendgruppe der oben definierten Formel steht, Y für O, S oder NR^2 ($\text{R}^2 = \text{C}_1\text{--C}_4$ -Alkyl) steht, B für



steht, wobei jede Phenylgruppe oder die Naphthylgruppe 1, 2 oder 3 Substituenten aufweisen kann, die unabhängig voneinander ausgewählt sind unter $\text{C}_1\text{--C}_4$ -Alkyl, $\text{C}_1\text{--C}_4$ -Alkoxy, Halogen oder Phenyl, und A (zusammen mit den benachbarten Sauerstoffatomen) für eine der oben genannten Dioleinheiten steht.

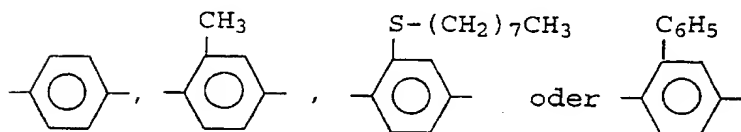
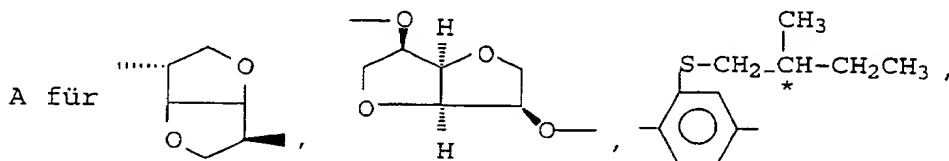
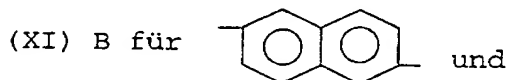
Besonders bevorzugte Diester sind solche der oben genannten Formel, in der B für



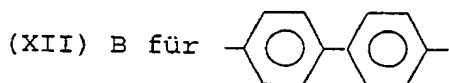
steht, und insbesondere Diester der Formel



worin



steht, oder

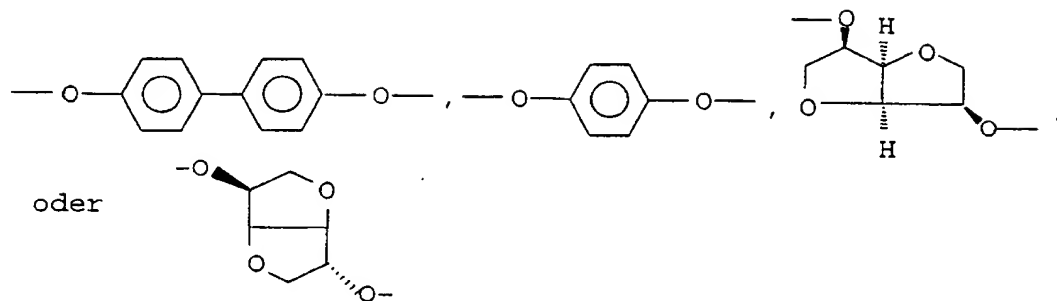


steht, und

A die unter XI genannten Bedeutungen besitzt.

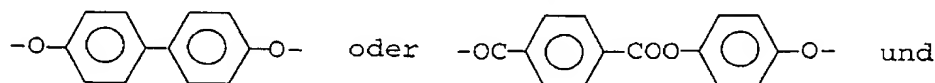
Weitere bevorzugte Verbindungen sind Polycarbonate, die mindestens eine Dioleinheit der oben genannten Formeln,

insbesondere der Formeln



eingebaut enthalten.

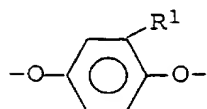
Bevorzugte Polycarbonate sind dabei solche, die als Dioleinheiten mindestens eine mesogene Einheit der Formel



mindestens eine chirale Einheit der Formel

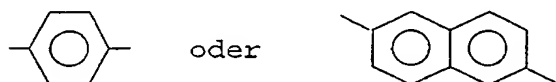


und gegebenenfalls eine nicht-chirale Einheit der Formel



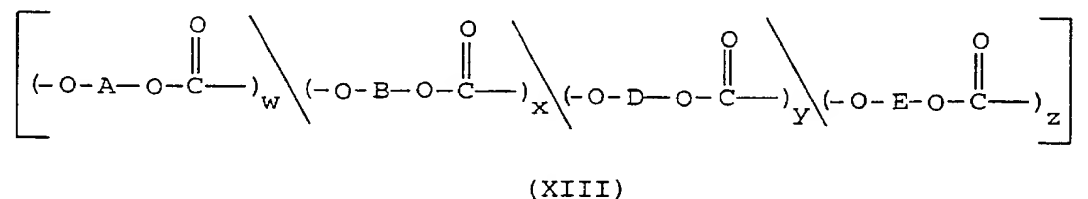
enthalten, wobei R^1 die oben angegebenen Bedeutungen besitzt und insbesondere für H oder CH_3 steht.

Besonders bevorzugte Polycarbonate sind solche mit Propargylendgruppen der Formel $HC \equiv CCH_2O-R^5-CO$, worin R^5 für



steht.

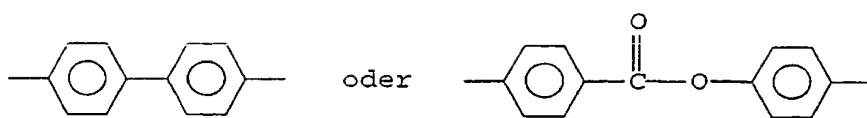
Als Polymere der Gruppe c) sind außerdem cholesterische Polycarbonate, die auch an nicht-terminaler Position photoreaktive Gruppen enthalten, geeignet. Solche Polycarbonate werden in der DE-A-196 31 658 beschrieben. Sie entsprechen vorzugsweise der Formel XIII



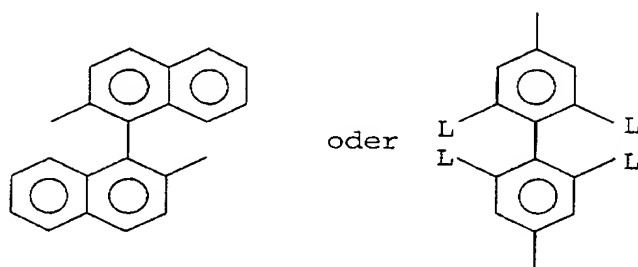
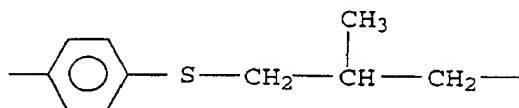
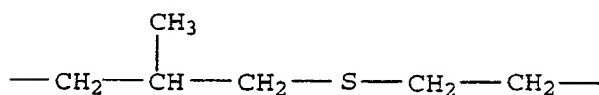
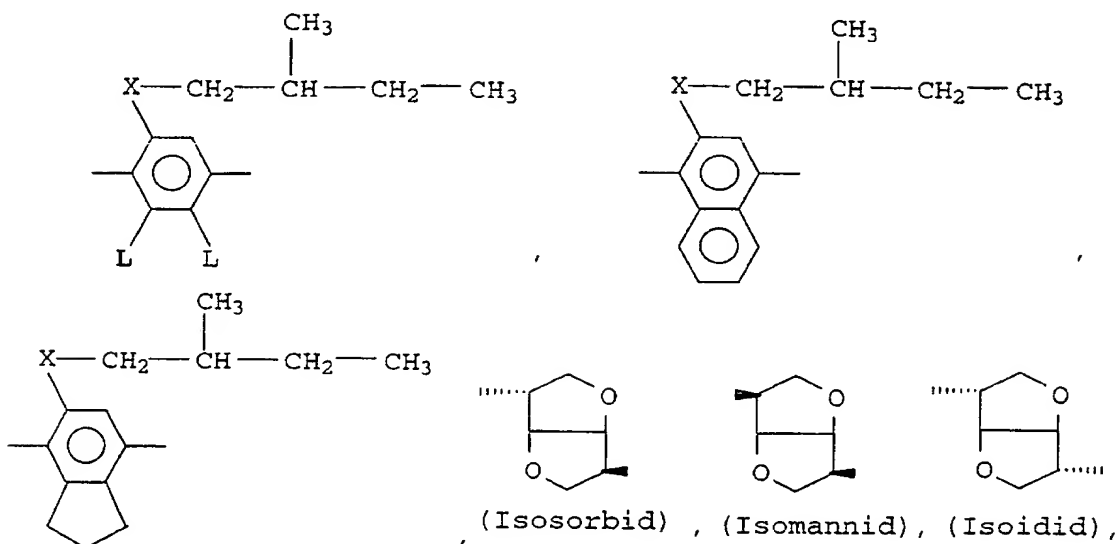
wobei das Molverhältnis $w/x/y/z$ etwa 1 bis 20/etwa 1 bis 5/etwa 0 bis 10/etwa 0 bis 10 beträgt. Besonders bevorzugt ist ein Molverhältnis $w/x/y/z$ von etwa 1 bis 5/etwa 1 bis 2/etwa 0 bis 5/etwa 0 bis 5.

In der Formel XIII steht

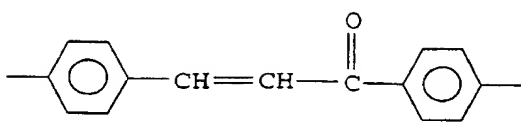
A für eine mesogene Gruppe der Formel



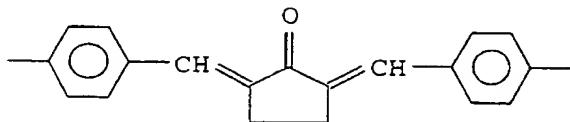
B für eine chirale Gruppe der Formel



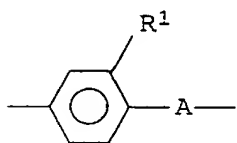
D für eine photoreaktive Gruppe der Formel



oder

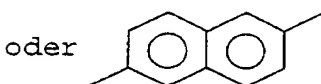
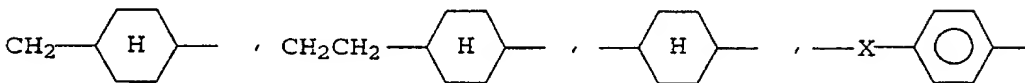


15 und
E für eine weitere, nicht-chirale Gruppe der Formel



wobei in den obigen Formeln

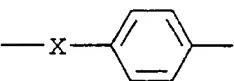
25 L für Alkyl, Alkoxy, Halogen, COOR, OCOR, CONHR oder NHCOR steht,
X für S, O, N, CH₂ oder eine Einfachbindung steht,
R für Alkyl oder Wasserstoff steht,
A eine Einfachbindung, (CH₂)ₙ, O(CH₂)ₙ, S(Cu₂)ₙ, NR(CH₂)ₙ,



bedeutet,

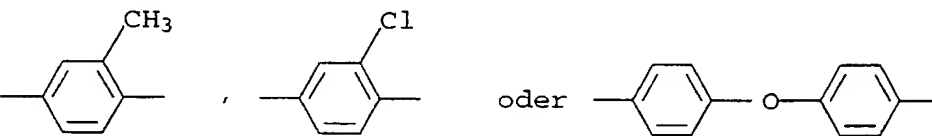
40 R¹ Wasserstoff, Halogen, Alkyl oder Phenyl bedeutet und
n eine ganze Zahl von 1 bis 15 bedeutet.

Wenn R¹ für Alkyl, Halogen und A für eine Einfachbindung stehen oder wenn R¹ für H oder Alkyl und A für



-O(CH₂)ₙ-, -S(CH₂)ₙ oder -NR(CH₂)ₙ

steht, handelt es sich um löslichkeitsverbessernde Gruppen. Beispiele hierfür sind



Isosorbid, Isomannid und/oder Isoidid ist die bevorzugte chirale Komponente.

Der Anteil der chiralen Diolstruktureinheiten liegt bevorzugt im Bereich von 1 bis 80 mol-% des Gesamtgehaltes an Diolstruktureinheiten, besonders bevorzugt 2 bis 20 mol-%, je nach gewünschtem Interferenzfarbton.

60 Geeignete Polymere der Gruppe e) sind chiral nematische Polyester mit flexiblen Ketten, die Isosorbid-, Isomannid- und/oder Isoidideinheiten, vorzugsweise Isosorbideinheiten, umfassen und zur Flexibilisierung dem Ketten mindestens eine Einheit enthalten, die ausgewählt ist unter (und abgeleitet von)

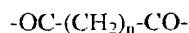
- 65 (a) aliphatischen Dicarbonsäuren,
(b) aromatischen Dicarbonsäuren mit flexiblem Spacer,
(c) α,ω-Alkanoiden,
(d) Diphenolen mit flexiblem Spacer und
(e) Kondensationsprodukten aus einem Polyalkylenterephthalat oder Polyalkylennaphthalat mit einem acylierten

Diphenol und einem acylierten Isosorbid,

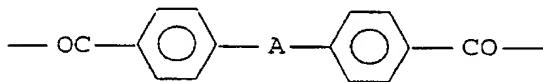
wie sie in der DE-A-197 04 506 beschrieben werden.

Die Polyester sind nicht kristallin und bilden stabile Grandjean-Texturen aus, die sich beim Abkühlen unter die Glasübergangstemperatur einfrieren lassen. Die Glasübergangstemperaturen der Polyester wiederum liegen trotz der Flexibilisierung oberhalb von 80°C, vorzugsweise oberhalb von 90°C, insbesondere oberhalb von 100°C.

Die einsetzbaren Polyester enthalten als Einheiten (a) vorzugsweise solche der Formel



wobei n für eine Zahl im Bereich von 3 bis 15, insbesondere 4 bis 12 steht und besonders bevorzugt Adipinsäure; als Einheiten (b) vorzugsweise solche der Formel



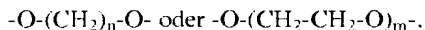
wobei

A für $(\text{CH}_2)_n$, $\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{O}$ oder $(\text{CH}_2)_o-\text{O}-(\text{CH}_2)_p$ steht,

n für eine Zahl im Bereich von 3 bis 15, insbesondere 4 bis 12, besonders bevorzugt 4 bis 10 steht und

o und p unabhängig voneinander für eine Zahl im Bereich von 1 bis 7 stehen;

als Einheiten (c) vorzugsweise solche der Formel

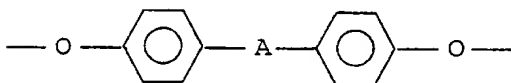


wobei

n für eine Zahl im Bereich von 3 bis 15, insbesondere 4 bis 12, besonders bevorzugt 4 bis 10 steht und

m für eine Zahl im Bereich von 1 bis 10 steht; und

als Einheiten (d) vorzugsweise solche der Formel



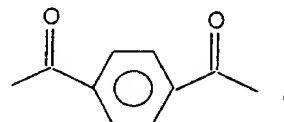
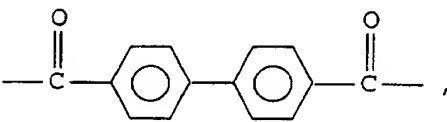
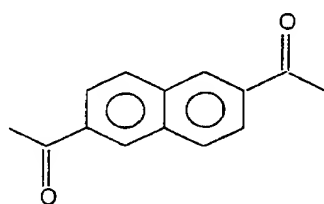
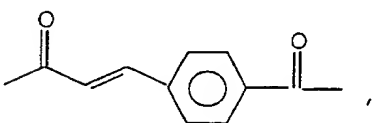
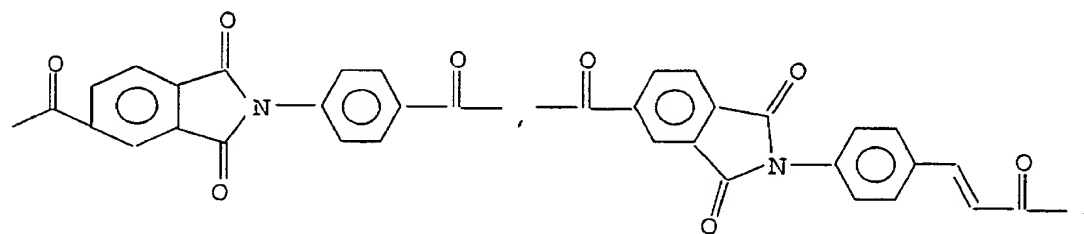
wobei

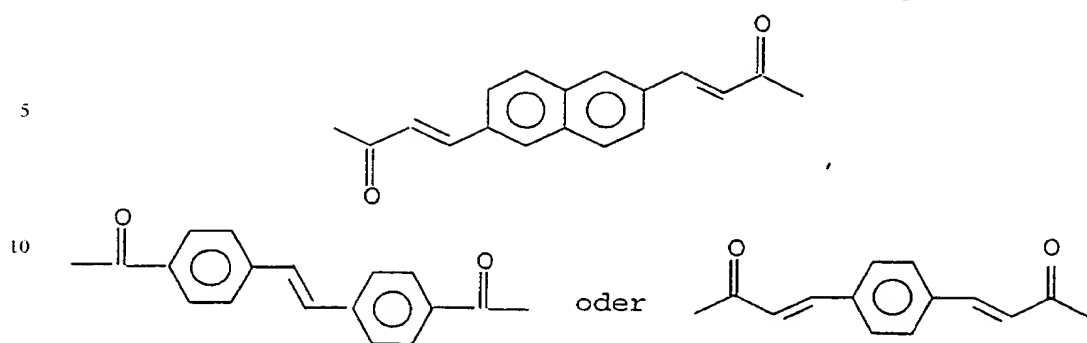
A für $(\text{CH}_2)_n$, $\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{O}$ oder $(\text{CH}_2)_o-\text{O}-(\text{CH}_2)_p$ steht,

n für eine Zahl im Bereich von 3 bis 15, insbesondere 4 bis 12, besonders bevorzugt 4 bis 10 steht und

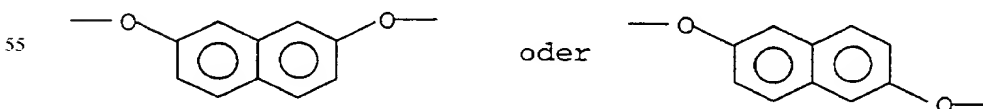
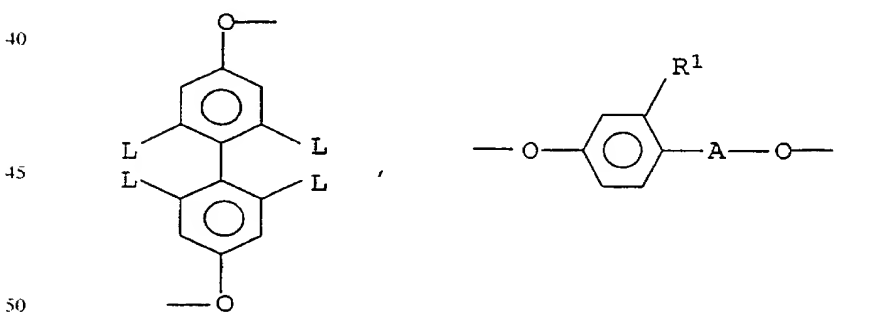
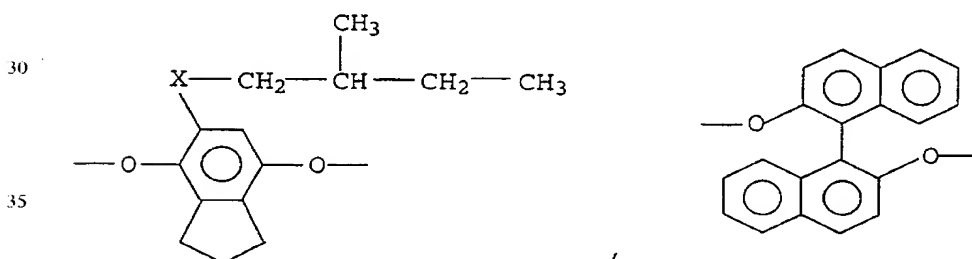
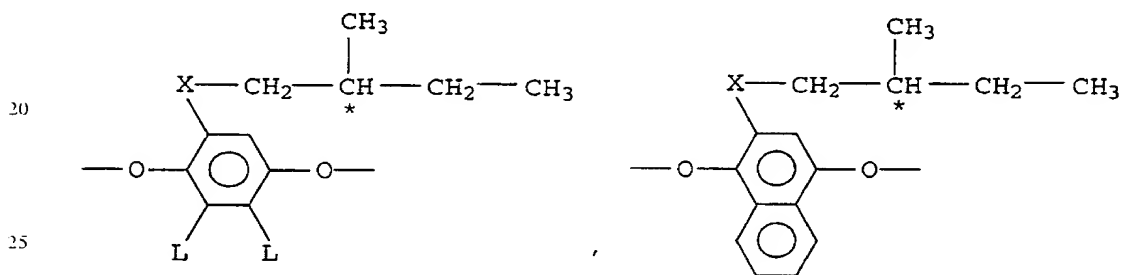
o und p unabhängig voneinander für eine Zahl im Bereich von 1 bis 7 stehen.

Die einsetzbaren Polyester enthalten außerdem als nicht flexible Säurekomponente vorzugsweise Dicarbonsäureeinheiten der Formel



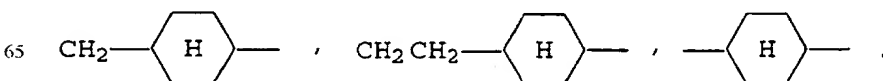


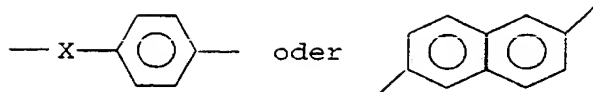
15 und als nicht flexible Alkoholkomponente Dioleinheiten der Formel



wobei in den obigen Formeln

60 L für Alkyl, Alkoxy, Halogen, COOR, OCOR, CONHR oder NHCOR steht,
X für S, O, N, CH₂ oder eine Einfachbindung steht,
A eine Einfachbindung



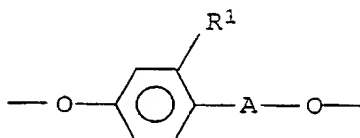
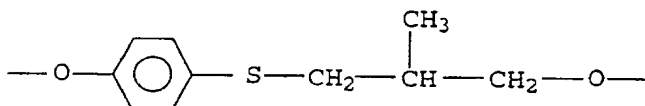
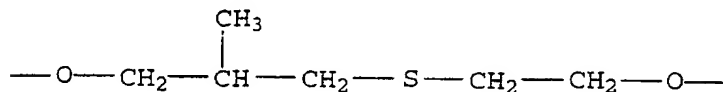


bedeutet und
wobei

R¹ Wasserstoff, Halogen, Alkyl oder Phenyl bedeutet und

R Alkyl oder Wasserstoff bedeutet.

Gegebenenfalls enthalten die einsetzbaren Polyester zusätzliche flexible Dioleinheiten der Formel

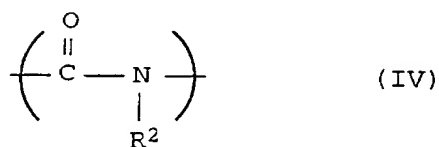
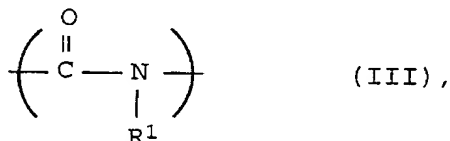


wobei

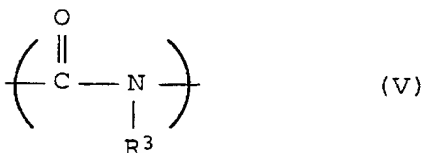
R¹ Wasserstoff, Halogen, Alkyl oder Phenyl bedeutet.

A (CH₂)_n, O(CH₂)_n, S(CH₂)_n oder NR(CH₂)_n bedeutet und
n eine Zahl von 1 bis 15 bedeutet.

Bevorzugte Polymere der Gruppe d) sind beispielsweise vernetzbare, cholesterische Copolyisocyanate, wie sie in der
US-A-08 834 745 beschrieben werden. Solche Copolyisocyanate weisen wiederkehrende Einheiten der Formeln



und gegebenenfalls der Formel



auf.

worin

R¹ für einen chiralen aliphatischen oder aromatischen Rest steht,

R² für einen vernetzbaren Rest steht und

R³ für einen chiralen Rest steht.

Soweit nicht anders angegeben, ist hier unter "Alkyl" (auch in Bedeutungen wie Alkoxy, Dialkyl, Alkylthio etc.) ein
verzweigtes und unverzweigtes C₁-C₁₂-Alkyl, vorzugsweise C₃-C₁₂-, besonders bevorzugt C₄-C₁₀-, insbesondere C₆-
C₁₀-Alkyl zu verstehen.

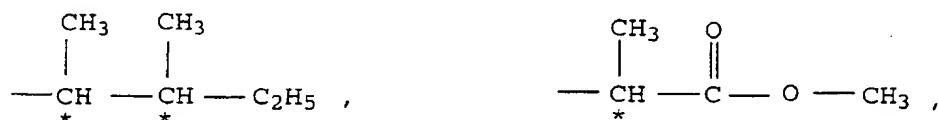
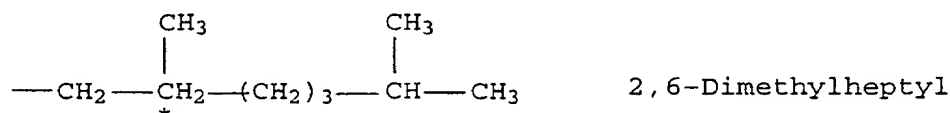
Vorzugsweise ist R¹ ausgewählt unter (chiralen) verzweigten oder unverzweigten Alkyl-, Alkoxyalkyl-, Alkylthioal-

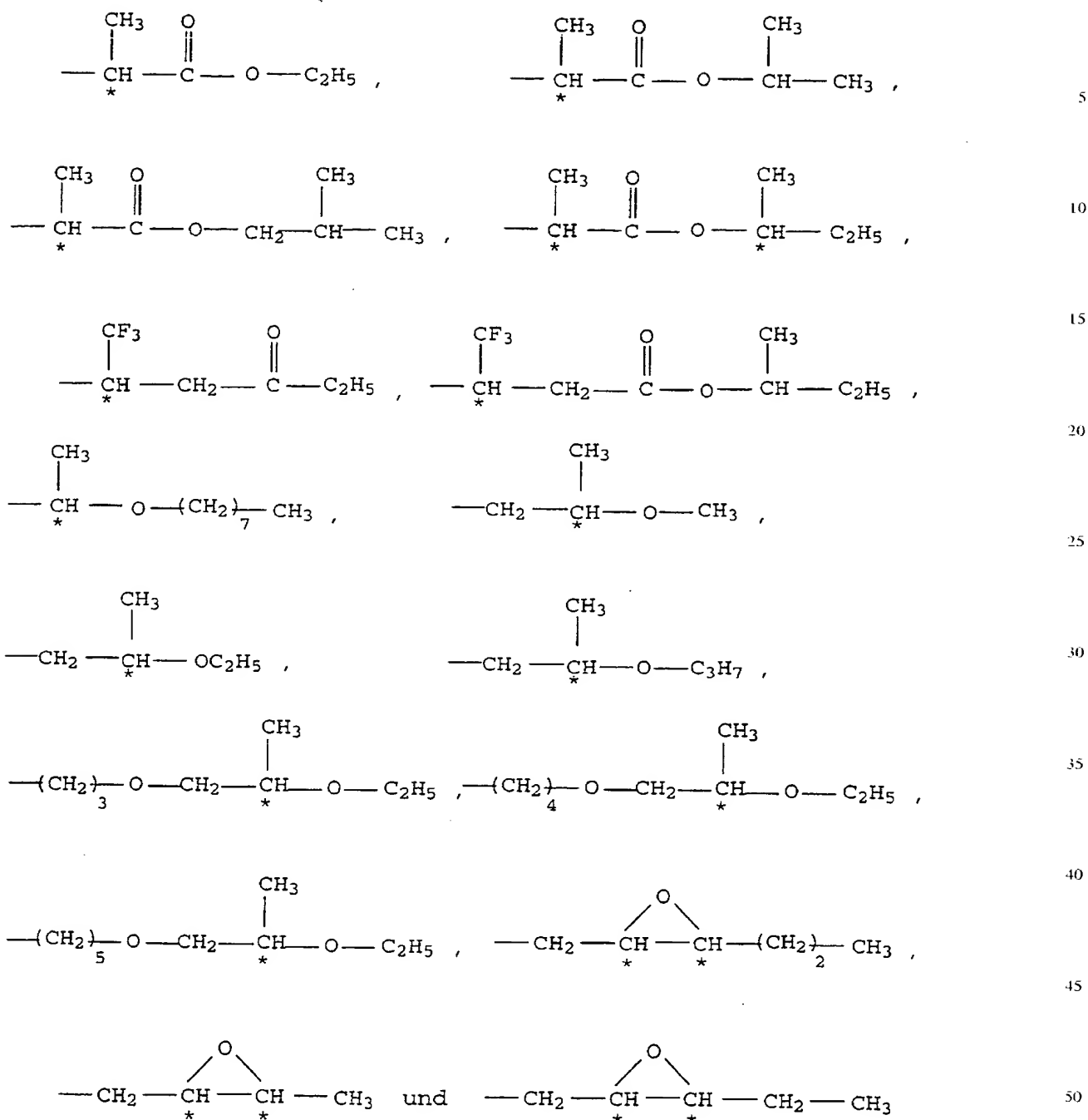
kyl-, Cycloalkyl-, Alkylphenyl- oder C₃-C₉-Epoxyalkylresten oder Resten von Estern von C₁-C₆-Fettsäuren mit C₁-C₆-Alkanolen oder C₃-C₉-Dialkylketonen.

Der Esterrest kann sowohl über den Fettsäureanteil als auch über den Alkanolrest an das N-Atom gebunden sein. Der Rest R¹ kann 1, 2 oder 3 Substituenten aufweisen, die gleich oder verschieden und ausgewählt sind unter Alkoxygruppen, Di-C₁-C₄-alkylaminogruppen, CN, Halogenatomen oder C₁-C₄-Alkylthiogruppen.

Vorzugsweise ist R¹ ausgewählt unter Alkyl, Alkoxyalkyl, Resten von Estern von C₁-C₆-Fettsäuren mit C₁-C₆-Alkanolen, C₃-C₉-Dialkylketonen und epoxidierten C₃-C₉-Epoxyalkylresten, wobei R¹ durch 1 oder 2 Reste substituiert sein kann, die gleich oder verschieden und ausgewählt sind unter Alkoxy, Halogen, CN oder CF₃. Bevorzugte Substituenten für verzweigte oder unverzweigte Alkyl- oder Alkoxyreste sind ausgewählt unter Alkoxygruppen, Halogenatomen oder CN; für Ester von C₁-C₆-Fettsäuren mit C₁-C₆-Alkanolen unter Alkoxygruppen, Halogenatomen, CN oder CF₃ und für C₃-C₉-Dialkylketone unter Alkoxygruppen, Halogenatomen oder CN.

Insbesondere weist die Hauptkette des Restes R¹ eine Länge von 3 bis 12, insbesondere 6 bis 10, vorzugsweise 6 bis 8 Gliedern (C-, O- und/oder S-Atome) auf. Besonders bevorzugt sind Reste R¹, die ausgewählt sind unter





Ganz besonders bevorzugt ist die Komponente III der einsetzbaren Copolyisocyanate von 2,6-Dimethylheptylisocyanat abgeleitet.

Der Rest R^2 der einsetzbaren Copolyisocyanate ist vorzugsweise ausgewählt unter C_3 - C_{11} -Alkenylresten, C_4 - C_{11} -Vinyletherresten (= Vinyl- C_2 - C_9 -Alkylethern), ethylenisch ungesättigten C_3 - C_{11} -Carbonsäureresten und Estern von ethylenisch ungesättigten C_3 - C_6 -Monocarbonsäuren mit C_2 - C_6 -Alkanolen, wobei die Bindung an das N-Atom über den Alkanolrest des Esters erfolgt. Besonders bevorzugt ist der Rest ausgewählt unter Methylacrylat, Ethylacrylat, Propylacrylat, n-Butylacrylat, Isobutylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, Propylmethacrylat, n-Butylmethacrylat, Isobutylmethacrylat, 2-Ethylhexylmethacrylat, insbesondere unter Ethylacrylat oder Ethylmethacrylat.

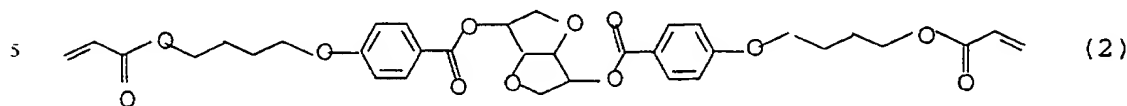
Der Rest R^3 besitzt vorzugsweise die gleichen Bedeutungen wie der Rest R^1 . Er ist aber achiral, d. h. er weist kein Chiralitätszentrum auf oder liegt als racemisches Gemisch vor.

Besonders bevorzugt weist die Hauptkette des Restes R^3 eine Länge von 4 bis 12, insbesondere 6 bis 10, vorzugsweise 6 bis 8 Gliedern (C-, O- und/oder S-Atome) auf. Ganz besonders bevorzugt ist die Komponente V der erfindungsgemäßen Copolyisocyanate von n-Hexylisocyanat, n-Heptylisocyanat oder n-Octylisocyanat abgeleitet.

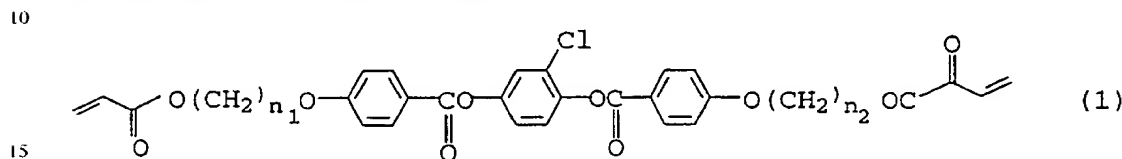
Die Komponenten III, IV und V sind vorzugsweise im Molmengenverhältnis III:IV:V von etwa 1 bis 20 : 1 bis 20 : 50 bis 98, insbesondere etwa 5 bis 15 : 5 bis 15 : 65 bis 90, besonders bevorzugt etwa 15 : 10 : 75 vorhanden.

Die Einheiten III, IV und V können in den einsetzbaren Copolyisocyanaten statistisch verteilt sein.

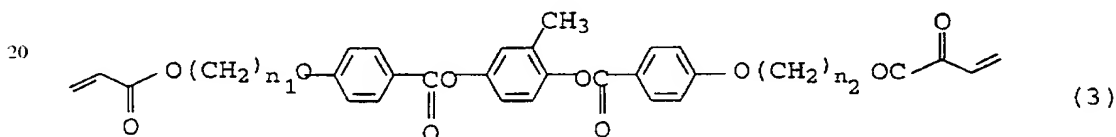
Erfindungsgemäß ganz besonders bevorzugt ist der Einsatz von chiralen Verbindungen und nematischen Monomeren der Gruppe b), insbesondere von chiralen Verbindungen der Formel 2:



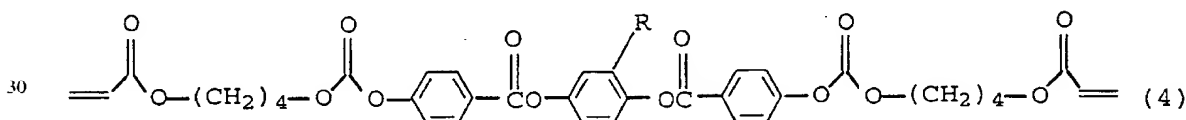
und nematischen Monomeren der Formel 1:



oder bevorzugt der Formel 3:



25 oder besonders bevorzugt der Formel 4:



wobei in den Formeln 1 und 3 n_1 und n_2 unabhängig voneinander für 4 oder 6 stehen und die Monomeren der Formel 1 oder 3 vorzugsweise als Gemische von Verbindungen mit $n_1/n_2 = 4/4, 4/6, 6/4$ oder $6/6$ eingesetzt werden, und R in Formel 4 für H oder CH_3 steht. Erfindungsgemäß einsetzbar sind jedoch auch andere cholesterische Gemische, beispielsweise die in der EP-A-686 674 offenbarten Gemische.

In dem erfindungsgemäßen Verfahren einsetzbare Verdünnungsmittel sind für die Verbindungen der Gruppen a) oder b) lineare oder verzweigte Ester, besonders Essigsäureester, cyclische Ether und Ester, Alkohole, Lactone, aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Toluol, Xylol und Cyclohexan, sowie Ketone, Amide, N-Alkylpyrrolidone, besonders N-Methylpyrrolidon, und insbesondere Tetrahydrofuran (THF), Dioxan und Methyläthylketon (MEK).

Geeignete Verdünnungsmittel für die Polymere der Gruppe c) sind beispielsweise Ether und cyclische Ether wie Tetrahydrofuran oder Dioxan, chlorierte Kohlenwasserstoffe, wie Dichlormethan, 1,1,2,2-Tetrachlorethan, 1-Chlornaphthalin, Chlorbenzol oder 1,2-Dichlorbenzol. Diese Verdünnungsmittel sind besonders für Polyester und Polycarbonate geeignet. Geeignete Verdünnungsmittel für Cellulosederivate sind beispielsweise Ether, wie Dioxan, oder Ketone, wie Aceton. Werden Copolyisocyanate als Polymere der Gruppe d) eingesetzt, ist es sinnvoll, polymerisierbare Verdünnungsmittel, wie in der US-A-08 834 745 beschrieben, zu verwenden. Solche polymerisierbaren Verdünnungsmittel sind beispielsweise

- Ester α,β -ungesättigter Mono- oder Dicarbonsäuren, insbesondere C_3 - C_6 -Mono- oder Dicarbonsäuren, mit C_1 - C_{12} -Alkanolen, C_2 - C_{12} -Alkandiolen oder deren C_1 - C_6 -Alkylether und Phenylether, beispielsweise Acrylate und Methacrylate, Hydroxyethyl- oder Hydroxypropylacrylat oder -methacrylat sowie 2-Ethoxyethylacrylat oder -methacrylat;
- Vinyl- C_1 - C_{12} -alkylether, wie Vinylethyl-, Vinylhexyl- oder Vinyloctylether;
- Vinyl ester von C_1 - C_{12} -Carbonsäuren, wie Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinyllaurat;
- C_3 - C_9 -Epoxide, wie 1,2-Butylenoxid, Styroloxid;
- N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylcaprolactam, N-Vinylformamid;
- vinylaromatische Verbindungen, wie Styrol, α -Methylstyrol, Chlorstyrol, und
- Verbindungen mit zwei oder mehreren vernetzbaren Gruppen, wie Diester von Diolen (einschließlich Polyethylenglykole) mit Acryl- oder Methacrylsäure oder Divinylbenzol.

Beispiele für bevorzugte polymerisierbare Verdünnungsmittel sind 2-Ethoxyethylacrylat, Diethylenglykoldiacrylat, Ethylenglykoldimethacrylat, Diethylenglykoldimethacrylat, Triethylenglykoldimethacrylat, Diethylenglykolmonomethyl etheracrylat, Phenoxyethylacrylat und Tetraethylenglykoldimethacrylat. Ein besonders bevorzugtes polymerisierbares Verdünnungsmittel ist Styrol.

Auch die Gemische der Gruppen a), b) oder c) können in kleinen Mengen polymerisierbare Verdünnungsmittel zusätzlich zu dem inerten Verdünnungsmittel enthalten. Bevorzugte, a), b) oder c) zusetzbare, polymerisierbare Lösungsmittel sind Acrylate, insbesondere höherfunktionelle Acrylate wie Bis-, Tris- oder Tetraacrylate, besonders bevorzugt hochsiedende Oligoacrylate. Die bevorzugte Zusatzmenge liegt bei etwa 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Ge-

mischs.

Das vernetzbare oder polymerisierbare Gemisch kann für die photochemische Polymerisation handelsübliche Photoinitiatoren enthalten. Für eine Härtung durch Elektronenstrahlen sind solche nicht notwendig. Geeignete Photoinitiatoren sind beispielsweise Isobutyl-benzoinether, 2,4,6-Trimethylbenzoyldiphenylphosphinoxid, 1-Hydroxycyclohexyl-phenylketon, 2-Benzyl-2-dimethylamino-1-(4-morpholinophenyl)-furan-1-on, Mischungen von Benzophenon und 1-Hydroxycyclohexyl-phenylketon, 2,2-Dimethoxy-2-phenylacetophenon, perfluorierte Diphenyltitanocene, 2-Methyl-1-(4-[methylthio]phenyl)-2-(4-morpholinyl)-1-propanon, 2-Hydroxy-2-methyl-1-phenyl-propan-1-on, 4-(2-Hydroxyethoxy)phenyl-2-hydroxy-2-propylketon, 2,2-Diethoxyacetophenon, 4-Benzoyl-4'-methyl-diphenyl-sulfid, Ethyl-4-(dimethylamino)benzoat, Mischungen von 2-Isopropylthioxanthon und 4-Isopropyl-thioxanthon, 2-(Dimethylamino)ethylbenzoat, d,l-Campherchinon, Ethyl-d,l-campherchinon, Mischungen von Benzophenon und 4-Methylbenzophenon, Benzophenon, 4,4'-Bisdimethylamin-benzophenon, (η^5 -Cyclopentadienyl) (η^6 -isopropylphenyl)-eisen(II)-hexafluorophosphat, Triphenylsulfonium-hexafluorophosphat oder Mischungen von Triphenylsulfoniumsalzen, sowie Butandiol-diäcrylat, Dipropylenglykoldiäcrylat, Hexandiol-diäcrylat, 4-(1,1-Dimethylethyl)cyclohexylacrylat, Trimethylolpropan-triäcrylat und Tripropylenglykoldiäcrylat.

Die Brillanz der Pigmentschicht kann durch Zugabe geringer Mengen geeigneter Verlaufsmittel gesteigert werden. Einsetzbar sind etwa 0,005 bis 1 Gew.-%, insbesondere 0,01 bis 0,5 Gew.-%, bezogen auf die Menge an eingesetztem Cholester. Geeignete Verlaufsmittel sind beispielsweise Glykole, Siliconöle und insbesondere Acrylatpolymere, wie die unter der Bezeichnung Byk 361 bzw. Byk 358 der Firma Byk Chemie erhältlichen Acrylatcopolymere und die unter der Bezeichnung Tego flow ZFS 460 der Fa. Tego erhältlichen modifizierten silikonfreien Acrylatpolymere.

Gegebenenfalls enthält das polymerisierbare oder vernetzbare Gemisch auch Stabilisatoren gegen UV- und Wettereinflüsse. Hierfür eignen sich zum Beispiel Derivate des 2,4-Dihydroxybenzophenons, Derivate des 2-Cyan-3,3-diphenylacrylates, Derivate des 2,2',4,4'-Tetrahydroxybenzophenons, Derivate des Orthohydroxyphenylbenzotriazols, Salicylsäureester, Orthohydroxyphenyl-S-triazine oder sterisch gehinderte Amine. Diese Stoffe können allein oder vorzugsweise in Form von Gemischen eingesetzt werden.

Vorzugsweise weist das gießfähige, reaktive cholesterische Gemisch eine Viskosität im Bereich von etwa 10 bis 500 mPas, insbesondere etwa 10 bis 100 mPas, gemessen bei 23°C, auf.

Besonders bevorzugt bringt man das cholesterische Gemisch mit einer Geschwindigkeit von etwa 1 bis 800 m/min, insbesondere etwa 5 bis 100 m/min, auf den Träger auf.

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird das Gemisch mittels eines Umkehrwalzenbeschichters, eines kiss coaters oder insbesondere mittels eines Extrusionsgießers, Rakelgießers oder Messergießers, ganz besonders bevorzugt mittels eines Rakelgießers oder Messergießers auf die Unterlage aufgebracht.

Vorzugsweise wird eine Gießvorrichtung verwendet, deren Gießspaltbreite im Bereich von etwa 2 bis 50 μ m, insbesondere etwa 4 bis 15 μ m liegt.

Erfindungsgemäß besonders geeignete Vorrichtungen zur Herstellung cholesterischer Schichten sind Beschichtungsmaschinen mit Messergießer-Auftragswerk, mit denen sich ein cholesterisches Gemisch auf eine Trägerfolie, die über eine mit sehr hoher Rundlaufgenauigkeit laufende Walze geführt wird, aufbringen läßt. Vorteilhafterweise ist das Gießmesser auf einen Präzisionsschlitten montiert, so daß sich ein definierter Spalt gegen die Trägerfolie genau einstellen läßt.

Gegebenenfalls wird die Beschichtungsmaschine mit Kühlvorrichtungen, beispielsweise mit Kühlwalzen, versehen, um auch temperaturempfindliche Folien als Unterlagen verwenden zu können.

Vorzugsweise erfolgt der Auftrag des cholesterischen Gemischs unter erhöhtem Druck, insbesondere bei einem Gießüberdruck im Bereich von etwa 0,01 bis 0,7 bar, besonders bevorzugt 0,05 bis 0,3 bar.

Die aufgetragene Schicht wird durch eine Trockenvorrichtung, beispielsweise durch einen Umlufttrockner, getrocknet und anschließend, oder anstelle des Trocknens, thermisch, durch UV-Strahlen oder durch Elektronenstrahlen polymerisiert bzw. vernetzt, wobei die Härtung durch UV-Strahlung oder durch Elektronenstrahlen bevorzugt ist.

Die aufgetragene Schicht wird vorzugsweise bis zu einem Restgehalt an flüchtigen Verdünnungsmitteln von weniger als 1 Gew.-%, bezogen auf das Trockengewicht der aufgetragenen Schicht, getrocknet. Die Trocknung erfolgt vorzugsweise bei einer Temperatur im Bereich von 20 bis 100°C über einen Zeitraum von etwa 2 bis 60 Sekunden.

Die gehärtete cholesterische Schicht weist eine mittlere Trockenschichtdicke von 1 bis 10 μ m, insbesondere 1 bis 4,5 μ m, besonders bevorzugt 1 bis 3 μ m, auf. Die erfindungsgemäß hergestellten cholesterischen Schichten weisen eine mittlere Schichtdickenschwankung von $\pm 0,2 \mu$ m oder darunter auf, was eine hohe Farbkonstanz der cholesterischen Schicht zur Folge hat.

In einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die ausgehärtete cholesterische Schicht vom Träger entfernt und gegebenenfalls zu Pigmenten zerkleinert.

Eine weitere bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, daß man den Träger mit wenigstens einem weiteren cholesterischen Gemisch gleicher oder unterschiedlicher Zusammensetzung beschichtet. Die cholesterischen Schichten können unterschiedliche Farben oder unterschiedliche Händigkeiten aufweisen. Insbesondere wird der Träger, nach oder zwischen der Auftragung der cholesterischen Schicht(en) mit wenigstens einer weiteren Schicht beschichtet, die ausgewählt ist unter einer Releaseschicht, einer transmittierenden Licht absorbierenden Schicht, Klebeschicht, Stabilisatorschicht, Stützschrift oder Deckschicht.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird die erfindungsgemäß erhaltene, ausgehärtete mehrere Teilschichten umfassende Schichtstruktur vom Träger entfernt, in gewünschter Weise konfektioniert (z. B. Effektfolienbögen) oder gegebenenfalls zu Effektpigmenten zerkleinert.

Vorteilhafterweise werden in dem erfindungsgemäßen Verfahren Beschichtungsapparaturen eingesetzt, die präzise Einfach- oder Mehrfachbeschichtungen nicht nur mit cholesterischen Gemischen, sondern auch mit anderen gießbaren Systemen ermöglichen. Dies erlaubt die effiziente Herstellung von bandförmigem cholesterischen Material, das eine oder mehrere Schichten umfaßt und das je nach gewünschter Verwendung unterschiedliche Schichtfolgen aufweisen kann.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein, vorzugsweise bahn- oder blattförmiges, cholesterisches Material, das folgende Schichtenfolge aufweist:

- A) gegebenenfalls mindestens eine Releaseschicht,
- B) mindestens eine cholesterische Farbeffektschicht,
- C) gegebenenfalls mindestens eine transmittierendes Licht vollständig oder teilweise absorbierende Schicht,
- D) gegebenenfalls mindestens eine weitere cholesterische Farbeffektschicht und
- E) gegebenenfalls mindestens eine weitere Schicht, ausgewählt unter einer Releaseschicht, einer gegebenenfalls eingefärbten Schmelzkleberschicht oder einer gegebenenfalls eingefärbten thermoplastischen Schicht.

Beispiele für solche Schichtstrukturen sind:

- 1) mindestens eine cholesterische Farbeffektschicht,
- 2) mindestens eine cholesterische Farbeffektschicht – mindestens eine transmittierendes Licht vollständig oder teilweise absorbierende Schicht – mindestens eine cholesterische Farbeffektschicht,
- 3) mindestens eine Releaseschicht – mindestens eine cholesterische Farbeffektschicht,
- 4) mindestens eine Releaseschicht – mindestens eine cholesterische Farbeffektschicht – mindestens eine transmittierendes Licht vollständig oder teilweise absorbierende Schicht – mindestens eine cholesterische Farbeffektschicht,
- 5) mindestens eine cholesterische Farbeffektschicht – mindestens eine Schmelzkleberschicht,
- 6) mindestens eine cholesterische Farbeffektschicht – mindestens eine thermoplastische Schicht,
- 7) mindestens eine cholesterische Farbeffektschicht – mindestens eine transmittierendes Licht vollständig oder teilweise absorbierende Schicht – mindestens eine cholesterische Farbeffektschicht – mindestens eine Schmelzkleberschicht,
- 8) mindestens eine cholesterische Farbeffektschicht – mindestens eine transmittierendes Licht vollständig oder teilweise absorbierende Schicht – mindestens eine cholesterische Farbeffektschicht – mindestens eine thermoplastische Schicht,
- 9) mindestens eine Releaseschicht – mindestens eine cholesterische Farbeffektschicht – mindestens eine Schmelzkleberschicht,
- 10) mindestens eine Releaseschicht – mindestens eine cholesterische Farbeffektschicht – mindestens eine thermoplastische Schicht,
- 11) mindestens eine Releaseschicht – mindestens eine cholesterische Farbeffektschicht – mindestens eine Releaseschicht,
- 12) mindestens eine Releaseschicht – mindestens eine cholesterische Farbeffektschicht – mindestens eine transmittierendes Licht vollständig oder teilweise absorbierende Schicht – mindestens eine cholesterische Farbeffektschicht – mindestens eine Schmelzkleberschicht,
- 13) mindestens eine Releaseschicht – mindestens eine cholesterische Farbeffektschicht – mindestens eine transmittierendes Licht vollständig oder teilweise absorbierende Schicht – mindestens eine cholesterische Farbeffektschicht – mindestens eine thermoplastische Schicht,
- 14) mindestens eine Releaseschicht – mindestens eine cholesterische Farbeffektschicht – mindestens eine transmittierendes Licht vollständig oder teilweise absorbierende Schicht – mindestens eine cholesterische Farbeffektschicht – mindestens eine Releaseschicht.

Die gegebenenfalls vorhandene Releaseschicht umfaßt beispielsweise Polyolefinverbindungen oder silikonhaltige Verbindungen. Die Schichten A) bis E) können strahlungsvernetzbar sein und enthalten in diesem Fall strahlungsvernetzbare, ungesättigte Gruppen oder Epoxidgruppen enthaltende Systeme, beispielsweise Polyurethanacrylate, Polyesteracrylate, acrylierte Polymere, Epoxidacrylate oder Melaminacrylate.

Wenn die Strahlungsvernetzung über UV-Strahlung erfolgen soll, können die Schichten A) bis E) einen der oben beschriebenen Photoinitiatoren oder Gemische davon enthalten.

Es ist besonders bevorzugt, die Schichten in einem Auftragsvorgang naß-in-naß auf den Träger aufzubringen, gegebenenfalls gemeinsam zu trocknen und danach gegebenenfalls gemeinsam zu härten. Für das gleichzeitige Auftragen der genannten Schichten sind insbesondere Messer- bzw. Rakelgießverfahren, Extrusions- bzw. Abstreifgießverfahren sowie das Kaskadengießverfahren geeignet. Beim Messer- bzw. Rakelgießverfahren erfolgt das Auftragen der Flüssigkeit auf einen Träger durch einen Schlitz eines Gießerblocs, wobei die Schichtdicke über einen definierten Rakelspalt zwischen einer Walze über die der Träger geführt wird und der Gießerkante eingestellt werden kann. Zum Auftragen der untersten (ersten) Schicht wird der erste Gießerbloc gegen die Walze verstellt, zum Auftragen der zweiten Schicht wird ein zweiter Gießerbloc gegen den ersten Gießerbloc verstellt und zum Auftragen der dritten Schicht wird ein dritter Gießerbloc gegen den zweiten verstellt, usw. Ein analoges Verfahren wird in der DE-A-19 504 930 beschrieben, worauf hiermit Bezug genommen wird. Alle Flüssigkeiten laufen ihrem jeweiligen Gießbrakel zu und werden gleichzeitig übereinander abgerakelt. Beim Extrusions- bzw. Abstreifgießverfahren wird ein flexibler Träger, beispielsweise eine Folie, mit definierter Bahnspannung zwischen zwei Walzen an dem Gießerkopf vorbei geführt. Aus parallelen, quer zur Bahnlaufrichtung angeordneten Gießschlitzen werden die der erwünschten Schichtstärke angepaßten Flüssigkeitsmengen gleichzeitig auf das Substrat aufgebracht. Ein solches Verfahren ist beispielsweise in der EP-A-431 630, der DE-A-3 733 031 und der EP-A-452 959 beschrieben, worauf hiermit Bezug genommen wird. Beim Kaskadengießverfahren wird der Träger über eine Walze geführt. Die aufzubringenden Flüssigkeiten laufen aus verschiedenartig angeordneten Schlitzen übereinander und dann gemeinsam auf den Träger auf. Dieses Verfahren ist gleichfalls in der DE-A-19 504 930 beschrieben. Selbstverständlich ist es auch möglich, zunächst nur eine Schicht aufzubringen, diese gegebenenfalls zu trocknen und zu härten und dann mehrere Schichten naß-in-naß beispielsweise mit einem der oben aufgeführten Verfahren auf die

gehärtete cholesterische Schicht aufzutragen. Ebenso können die Schichten einzeln nacheinander aufgetragen, gegebenenfalls getrocknet und gehärtet werden.

Als Schichtträger dienen vorzugsweise bekannte Filme aus Polyestern, wie Polyethylenterephthalat oder Polyethylen-naphthalat sowie Polyolefinen, Cellulosetriacetat, Polycarbonaten, Polyamiden, Polyimiden, Polyamidimid, Polysulfonen, Aramiden oder aromatischen Polyamiden. Die Dicke der Schichtträger beträgt vorzugsweise etwa 5 bis 100 µm, insbesondere etwa 10 bis 20 µm. Der Schichtträger kann vorher einer Koronaentladungsbehandlung, einer Plasmabehandlung, einer leichten Adhäsionsbehandlung, einer Wärmebehandlung, einer Staubentfernungsbehandlung oder ähnlichem unterworfen werden. Der Schichtträger weist vorzugsweise eine mittlere Mittellinien-Oberflächenrauhigkeit von 0,03 µm oder weniger, insbesondere von 0,02 µm oder weniger, besonders bevorzugt von 0,01 µm oder weniger auf. Außerdem ist es erwünscht, daß der Träger nicht nur eine derart geringe mittlere Mittellinien-Oberflächenrauhigkeit aufweist, sondern auch keine großen Vorsprünge (Erhebungen) von 1 µm oder mehr besitzt. Das Rauigkeitsprofil der Oberfläche des Trägers kann durch Füllstoffe, die dem Schichtträger bei dessen Herstellung zugesetzt werden, variiert werden. Beispiele für geeignete Füllstoffe sind Oxide und Carbonate von Ca, Si und Ti sowie organische feine Pulver von Acrylsubstanzen.

Der Träger kann auch eine metallisierte Folie oder ein vorzugsweise poliertes Metallband sein.

Das erfindungsgemäße bandförmige cholesterische Material kann beispielsweise je nach Art und Aufeinanderfolge der Schichten, als, in oder auf Folien oder auf Papier Verwendung finden, beispielsweise in, als oder auf Farbeffektfolien zur Beschichtung von flächigen und nichtflächigen Gegenständen oder auf Geschenkpapier. Folien aus erfindungsgemäßem bandförmigem cholesterischen Material sind insbesondere zum Folienkaschieren, Tiefziehen oder Hinterspritzen verwendbar.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Pigmente, die durch das Zerkleinern erfindungsgemäßen ein- oder mehrschichtigen bandförmigen cholesterischen Materials erhältlich sind. Das erfindungsgemäße Material wird zu diesem Zweck von seinem vorzugsweise bandförmigen Träger abgelöst. Das Ablösen des vernetzten, cholesterischen Materials von dem Träger kann zum Beispiel dadurch erfolgen, daß die Unterlage über eine Umlenkrolle mit kleinem Durchmesser geführt wird. Infolgedessen blättert das vernetzte Material dann von dem Träger ab. Weitere bekannte Methoden sind gleichfalls geeignet, zum Beispiel das Abziehen des Trägers über eine scharfe Kante, Air Knife (Luftkralle), Ultraschall oder Kombinationen davon. Das nun trägerlose cholesterische Material wird auf eine gewünschte Korngröße zerkleinert. Dies kann beispielsweise durch Mahlen in Universalmøhlen erfolgen. In Abhängigkeit von der beabsichtigten Verwendung der Pigmente können Korngrößen mit einem Durchmesser von 5 µm bis etwa 200 µm hergestellt werden. Vorzugsweise haben die Pigmente eine Korngröße zwischen 10 µm und 50 µm, insbesondere zwischen 15 µm und 30 µm. Die zerkleinerten Pigmente können anschließend zur Verengung der Korngrößenverteilung, beispielsweise durch einen Siebprozeß, klassiert werden.

Bevorzugte erfindungsgemäße Pigmente sind Mehrschichtpigmente, insbesondere dreischichtige Pigmente, die zwei cholesterische Schichten und zwischen diesen eine transmittierende Licht vollständig oder teilweise absorbierende Schicht umfassen.

Die transmittierende Licht vollständig oder teilweise absorbierende Schicht enthält mindestens ein anorganisches oder organisches Weiß-, Bunt- oder Schwarzpigment. Geeignete anorganische Absorptionspigmente sind beispielsweise Titandioxid, Al_2O_3 , Bariumsulfat, Strontiumsulfat, Zinkoxid, Zinkphosphate, schwarzes Eisenoxid, Bleichromat, Strontiumchromat, Bariumchromat sowie metallische Pigmente wie Aluminium- oder Bronzepulver.

Geeignete organische Absorptionspigmente sind beispielsweise Azopigmente, Metallkomplex-Pigmente, wie Azo- und Azomethin-Metallkomplexe, Isoindolinon- und Isoindolin-Pigmente, Phthalocyanin-Pigmente, Chinakridon-Pigmente, Perinon- und Perylen-Pigmente, Anthrachinon-Pigmente, Diketopyrrolopyrrol-Pigmente, Thioindigo-Pigmente, Dioxazin-Pigmente, Triphenylmethan-Pigmente, Chinophthalon-Pigmente und fluoreszierende Pigmente.

Besonders geeignet sind feinteilige Absorptionspigmente mit einer mittleren Teilchengröße von 0,01 bis 1 µm, vorzugsweise 0,01 bis 0,1 µm.

Bevorzugt einsetzbar sind verschiedene Rußtypen, ganz besonders bevorzugt leicht dispergierbare Farbrüße mit einer spezifischen Oberfläche von 30 bis 150 m²/g (BET-Methode) und einem Absorptionsvermögen von 50 bis 100 ml Dibutylphthalat/100 g (DBP-Zahl).

Besonders bevorzugte Absorptionspigmente sind solche, die der transmittierende Licht absorbierenden Schicht magnetische Eigenschaften verleihen. Hierfür geeignet sind beispielsweise $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Fe_3O_4 , CrO_2 oder Metallpigmente. Mit diesen Pigmenten lassen sich hochglänzende schwarze Zwischenschichten herstellen.

Pigmente, deren absorbierende Schicht magnetisch ist, stellen einen weiteren Gegenstand der vorliegenden Erfindung dar. Solche Pigmente können vorteilhafterweise durch Anlegen eines Magnetfeldes beliebig orientiert werden. Beispielsweise kann so vermieden werden, daß einzelne Pigmentplättchen aus den anderen herausragen, was zur Folge hat, daß weniger Licht gestreut wird und der Farbeindruck besser wird. Alle Plättchen können gemeinsam in einem bestimmten Winkel orientiert werden. Es ist auch möglich, gesamtflächige Raster zum Erzielen neuer Farbeffekte oder partielle Raster zum optischen Herausheben von Schriften oder Strukturen zu erzeugen. Die erfindungsgemäßen, magnetischen cholesterischen Pigmente sind auch in einer flüssigen Matrix vorteilhaft einsetzbar, beispielsweise in LCDs, in denen sie bei Anlegen eines Magnetfeldes ihre Richtung und somit ihren Farbeindruck ändern.

Die Absorptionspigmente sind vorzugsweise in eine organische Bindemittelmatrix eingebunden. Als Bindemittel können die lacküblichen Systeme eingesetzt werden. Vorzugsweise sind als Bindemittel monomere Mittel und deren Mischungen mit polymeren Bindemitteln einsetzbar. Als monomere Mittel kommen bevorzugt solche in Betracht, die zwei oder mehr vernetzungsfähige Gruppen wie Acryl-, Methacryl-, α -Chloracryl-, Vinyl-, Vinylether-, Epoxid-, Cyanat-, Isocyanat- oder Isothiocyanatgruppen enthalten. Besonders bevorzugt sind Acryl-, Methacryl- oder Vinylethergruppen. Monomere Mittel mit zwei vernetzungsfähigen Gruppen sind beispielsweise die Diacrylate, die Divinylether oder die Dimethacrylate von Diolen wie beispielsweise Propandiol, Butandiol, Hexandiol, Ethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol oder Tetrapropylenglykol.

Monomere Mittel mit drei vernetzungsfähigen Gruppen sind beispielsweise die Triacrylate, die Trivinylether oder die

Trimethacrylate von Triolen wie beispielsweise Trimethylolpropan, ethoxyliertem Trimethylolpropan mit 1 bis 20 Ethylenoxideinheiten, propoxyliertem Trimethylolpropan mit 1 bis 20 Propylenoxideinheiten, gemischt ethoxyliertem und propoxyliertem Trimethylolpropan bei dem die Summe aus Ethylenoxideinheiten und Propylenoxideinheiten 1 bis 20 beträgt. Monomere Mittel mit drei vernetzungsfähigen Gruppen sind beispielsweise auch die Triacrylate, die Trivinylether oder die Trimethacrylate von Glycerin, ethoxyliertem Glycerin mit 1 bis 20 Ethylenoxideinheiten, propoxyliertem Glycerin mit 1 bis 20 Propylenoxideinheiten, gemischt ethoxyliertem und propoxyliertem Glycerin, bei dem die Summe aus Ethylenoxideinheiten und Propylenoxideinheiten 1 bis 20 beträgt.

Monomere Mittel mit vier vernetzungsfähigen Gruppen sind beispielsweise die Tetraacrylate, die Tetravinylether oder die Tetramethacrylate von Tetraolen wie beispielsweise Bis-trimethylolpropan, ethoxyliertem Bis-trimethylolpropan mit 1 bis 20 Ethylenoxideinheiten, propoxyliertem Bis-trimethylolpropan mit 1 bis 20 Propylenoxideinheiten, gemischt ethoxyliertem und propoxyliertem Bis-trimethylolpropan, bei dem die Summe aus Ethylenoxideinheiten und Propylenoxideinheiten 1 bis 20 beträgt. Monomere Mittel mit vier vernetzungsfähigen Gruppen sind beispielsweise auch die Tetraacrylate, die Tetravinylether oder die Tetramethacrylate von Tetraolen wie beispielsweise Pentaerythrit, ethoxyliertem Pentaerythrit mit 1 bis 20 Ethylenoxideinheiten, propoxyliertem Pentaerythrit mit 1 bis 20 Propylenoxideinheiten, gemischt ethoxyliertem und propoxyliertem Pentaerythrit, bei dem die Summe aus Ethylenoxideinheiten und Propylenoxideinheiten 1 bis 20 beträgt.

Zur Erhöhung der Reaktivität bei der Vernetzung oder Polymerisation an Luft können die Bindemittel und die monomeren Mittel 0,1 bis 10% eines primären oder sekundären Amins enthalten. Beispiele für geeignete Amine sind Ethanolamin, Diethanolamin oder Dibutylamin.

Die Herstellung der Absorptionspigmentformulierung kann nach den üblichen, in der Fachwelt bekannten Dispergierverfahren und unter Verwendung von Verdünnungsmitteln, Dispergiernitteln, Photoinitiatoren und gegebenenfalls weiteren Additiven erfolgen.

Als Verdünnungsmittel können Wasser oder organische Flüssigkeiten oder deren Mischungen verwendet werden, wobei organische Flüssigkeiten bevorzugt sind. Besonders bevorzugt sind organische Flüssigkeiten mit einem Siedepunkt unterhalb von 140°C, insbesondere Ether wie Tetrahydrofuran, Ketone wie Ethylmethylketon und Ester wie Butylacetat.

Als Dispergiernittel können niedermolekulare Dispergiernittel wie beispielsweise Stearinsäure oder auch polymere Dispergiernittel verwendet werden.

Für die Herstellung von vernetzbaren oder polymerisierbaren Absorptionspigmentformulierungen können für die photochemische Polymerisation handelsübliche Photoinitiatoren verwendet werden, beispielsweise die oben für die photochemische Polymerisation der cholesterischen Gemische aufgeführten Photoinitiatoren.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Zusammensetzungen, die erfindungsgemäße Pigmente enthalten.

Besonders bevorzugte erfindungsgemäße Zusammensetzungen sind Überzugs- oder Beschichtungsmittel wie z. B. Farben und Lacke, die neben den erfindungsgemäßen Pigmenten eine oder mehrere Substanzen enthalten, die ausgewählt ist bzw. sind unter Wasserlacken, beispielsweise in Form von wässrigen Dispersionen, wie PMA, SA, Polyvinyl-Derivate, PVC, Polyvinylidenchlorid, SB-Copo, PV-AC-Copo-Harze, oder in Form von wasserlöslichen Bindemitteln, wie Schellack, Maleinharze, Kolophonium-modifizierte Phenolharze, lineare und verzweigte, gesättigte Polyester, Aminoplast- vernetzende, gesättigte Polyester, Fettsäure-modifizierte Alkydharze, plastifizierte Harnstoffharze, oder in Form von wasserverdünnbaren Bindemitteln, wie PUR-Dispersionen, EP-Harze, Harnstoffharze, Melaminharze, Phenolharze, Alkydharze, Alkydharzenulsionen, Siliconharzenulsionen; Pulverlacken, wie beispielsweise Pulverlacken für TRIBO/ES, wie Polyester-Beschichtungspulverharze, PUR-Beschichtungspulverharze, EP-Beschichtungspulverharze, EP/SP-Hybrid-Beschichtungspulverharze, PMA-Beschichtungspulverharze, oder Pulverlacken für Wirbelsintern, wie thermoplastifiziertes EPS, LD-PE, LLD-PE, HD-PE; lösemittelhaltigen Lacken, wie beispielsweise als Ein- und Zweikomponenten-Lacke (Bindemittel), wie Schellack, Kolophonium-Harzester, Maleinatharze, Nitrocellulosen, Kolophonium-modifizierte Phenolharze, physikalisch trocknende, gesättigte Polyester, Aminoplast- vernetzende, gesättigte Polyester, Isocyanat- vernetzende, gesättigte Polyester, selbstvernetzende, gesättigte Polyester, Alkyde mit gesättigten Fettsäuren, Leinölalkydhharze, Sojaölharze, Sonnenblumenölalkydhharze, Safflorölalkydhharze, Ricinenalkydhharze, Holzöl-/Leinölalkydhharze, Mischölalkydhharze, harzmodifizierte Alkydharze, Styrol/Vinyltoluolmodifizierte Alkydharze, acrylierte Alkydharze, Urethan-modifizierte Alkydharze, Silicon-modifizierte Alkydharze, Epoxid-modifizierte Alkydharze, Isophthal-säure-Alkydharze, nichtplastifizierte Harnstoffharze, plastifizierte Harnstoffharze, Melaminharze, Polyvinylacetale, nichtvernetzende P(M)A-Homo- bzw. Copolymerisate, nichtvernetzende P(M)A-Homo- bzw. Copolymerisate mit Nichtacrylmonomeren, selbstvernetzende P(M)A-Homo- bzw. Copolymerisate, P(M)A-Copolymerisate mit anderen Nichtacrylmonomeren, fremdvernetzende P(M)A-Homo- bzw. Copolymerisate, fremdvernetzende P(M)A-Copolymerisate mit Nichtacrylmonomeren, Acrylat-Copolymerisationsharze, ungesättigte Kohlenwasserstoffharze, organisch lösliche Celluloseverbindungen, Silicon-Kombiharze, PUR-Harze, P-Harze, Peroxid-härtende, ungesättigte Kunstharze, strahlenhärtende Kunstharze, photoinitiatorhaltig, strahlenhärtende Kunstharze photoinitiatorfrei; lösemittelfreien Lacken (Bindemittel), wie Isocyanat- vernetzende, gesättigte Polyester, PUR-2K-Harzsysteme, PUR-1K-Harzsysteme feuchtigkeitshärtend, EP-Harze, sowie Kunstharze – einzeln oder in Kombination –, wie Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymere BS, Celluloseacetat, Celluloseacetobutyrat, Celluloseacetopropionat, Cellulosenitrat, Cellulosepropionat, Kunsthorn, Epoxidharze, Polyamid, Polycarbonat, Polyethylen, Polybutylenterephthalat, Polyethylenterephthalat, Polymethylmethacrylat, Polypropylen, Polystyrol, Polytetrafluorethylen, Polyvinylchlorid, Polyvinylidenchlorid, Polyurethan, Styrol-Acrylnitril Copolymere, ungesättigte Polyesterharze als Granulate, Pulver oder Gießharz.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können beispielsweise einschichtige Pigmente von gleicher Farbe aber unterschiedlicher Händigkeit enthalten, wodurch wesentlich mehr Licht der gleichen Wellenlänge reflektiert wird, als bei Zusammensetzungen, die Pigmente gleicher Händigkeit enthalten.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können außerdem Stabilisatoren gegen UV- und Wettereinflüsse sowie anorganische oder organische Pigmente enthalten, wie oben beschrieben.

Die erfindungsgemäßen Pigmente können einzeln oder in Mischungen in die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen

gen eingearbeitet und dort gegebenenfalls zusätzlich durch Scherkräfte auslösende Methoden ausgerichtet werden. Geeignete Methoden zur Ausrichtung der erfindungsgemäßen Pigmente sind Drucken und Rakeln oder, bei magnetischen Pigmenten, Anlegen eines magnetischen Feldes.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung der erfindungsgemäßen Pigmente im Fahrzeug- und Fahrzeugzubehörsektor, im Freizeit-, Sport- und Spielsektor, im Kosmetikbereich, im Textil-, Leder- oder Schmuckbereich, im Geschenkartikelbereich, in Schreibutensilien, Emballagen oder Brillengestängen, im Bausektor, im Haushaltssektor sowie bei Druckerzeugnissen aller Art, wie beispielsweise Kartonagen, Verpackungen, Tragetaschen, Papiere, Etiketten oder Folien.

Die durch die erfindungsgemäßen cholesterischen Folien bzw. cholesterischen Pigmente erzielbaren Farbeffekte umfassen, bedingt durch die Vielfalt der erzielbaren Reflexionswellenlängen, auch den UV- und den IR-Bereich sowie selbstverständlich den Bereich des sichtbaren Lichtes. Werden die erfindungsgemäßen Pigmente auf Banknoten, Scheckkarten, andere bargeldlose Zahlungsmittel oder Ausweise aufgebracht (beispielsweise durch bekannte Druckverfahren) oder in sie eingearbeitet, erschwert dies das identische Kopieren, insbesondere das Fälschen dieser Gegenstände erheblich. Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit die Verwendung der erfindungsgemäßen Pigmente zur fälschungsschwererenden Bearbeitung von Gegenständen, insbesondere von Banknoten, Scheckkarten oder anderen bargeldlosen Zahlungsmitteln oder Ausweisen.

Weitere Gegenstände der vorliegenden Erfindung sind die Verwendung der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen oder Pigmente zur Beschichtung von Gebrauchsgegenständen und zur Lackierung von Fahrzeugen.

Die folgenden Beispiele und vergleichsbeispiele erläutern die Erfindung, ohne sie jedoch darauf einzuschränken:

Testreihe A

Es wurde eine cholesterische Mischung der oben beschriebenen Gruppe b) eingesetzt, die als chirales Monomer eine Verbindung der oben angegebenen Formel 2 und als achirales, nematisches Monomer ein Gemisch von Verbindungen der oben angegebenen Formel 3 enthielt. Das unverdünnte cholesterische Gemisch enthielt 88,4 Gew.-% der achiralen, nematischen Verbindung, 8,6 Gew.-% der chiralen Verbindung und als Photoinitiator 3 Gew.-% 1-Hydrocyclohexylphenylketon, das unter der Bezeichnung Irgacure 184 vertrieben wird. Als Lösungsmittel wurde Methylethylketon verwendet.

Die Beschichtung erfolgte mit einer Beschichtungsapparatur, die in Fig. 1 schematisch dargestellt ist. Eine schwarzglänzend, rückseitig vorbeschichtete Polyethylenterephthalatfolie (PET-Folie) (G) mit einer Dicke von 15 µm wurde vom Folienwickel (F) kontinuierlich abgerollt und mit einem Messergießer beschichtet. Die Dicke der cholesterischen Schicht betrug 2,5 µm. Die Trocknung erfolgte bei 60°C im Trockner (C). Die Härtung der Schicht erfolgte durch UV-Fixierung in der UV-Anlage (A) während das getrocknete Band über die Kühlwalze (B) geführt wurde. Die gehärtete Cholesterenschicht wurde auf die Rolle (D) aufgewickelt.

Tabelle A zeigt anhand von 6 Beispielen und 6 Vergleichsbeispielen den überraschenden, vorteilhaften Effekt der Verdünnung des cholesterischen Gemisches auf eine Konzentration (Feststoffgehalt) von 40 bis 50%. In Spalte 2 sind die Verweilzeiten im Trockenraum angegeben. Die den Farbeindruck charakterisierenden Symbole bedeuten: — = sehr schlecht, - = schlecht, o = mäßig, + = gut, ++ = sehr gut.

Tabelle A

	Konzentration (%)	Verweilzeit (sec)	Farbeindruck	Glanz n. DIN 67530 Winkel 60°
Vergleichsbeispiel 1a	70 %	13	-	72
Vergleichsbeispiel 1b	70 %	20	o	73
Vergleichsbeispiel 1c	70 %	40	o	75
Vergleichsbeispiel 2a	60 %	13	o	75
Vergleichsbeispiel 2b	60 %	20	o	77
Vergleichsbeispiel 2c	60 %	40	o	80
Beispiel 1a	50 %	13	+	122
Beispiel 1b	50 %	20	+	123
Beispiel 1c	50 %	40	+	125
Beispiel 2a	40 %	13	+	125
Beispiel 2b	40 %	20	+	128
Beispiel 2c	40 %	40	+	120

Testreihe B

Testreihe B zeigt die positive Auswirkung der Zugabe minimaler Mengen Verlaufsmittel anhand von 6 Beispielen und 1 Vergleichsbeispiel. Hierbei wurde jeweils von der auch in Testreihe A eingesetzten cholesterischen Mischung in einer Konzentration von 45% in Methylethylketon ausgegangen. Die Trocknertemperatur betrug 60°C, die Verweilzeit im Trockerraum 20 Sekunden. Die Härtung der Beschichtung erfolgte durch UV-Bestrahlung. Beschichtet wurde, wie für Testreihe A beschrieben.

Tabelle B

	% Additive/Cholester	Farb- ein- druck	Glanz n. DIN 67530 Winkel 60°
Vergleichsbeispiel	ohne Zusätze	+	117
Beispiel 1a	0,01 % Byk 361	++	149
Beispiel 1b	0,10 % Byk 361	++	146
Beispiel 1c	0,50 % Byk 361	++	119
Beispiel 2c	0,01 % Tego flow ZFS 460	++	147
Beispiel 2b	0,10 % Tego flow ZFS 460	++	132
Beispiel 2c	0,50 % Tego flow ZFS 460	++	136

Testreihe C

Testreihe C zeigt die positive Auswirkung des Gießens mit Überdruck auf die Glattheit der hergestellten cholesterischen Schichten. Hierbei wurde jeweils von der auch in Testreihe A eingesetzten cholesterischen Mischung in einer Konzentration von 45% in Methylethylketon ausgegangen. Die Trocknertemperatur betrug 60°C, die Verweilzeit im Trockerraum 20 Sekunden. Die Härtung der Beschichtung erfolgte durch UV-Bestrahlung. Die Beschichtung erfolgte, wie für Testreihe A beschrieben. Die Dicke der cholesterischen Schicht betrug 2,5 µm.

Tabelle C1 zeigt, daß ein erhöhter Gießerüberdruck, insbesondere bei Zusatz eines Verlaufsmittels wie in Beispiel B beschrieben, zu einer deutlich verminderten Rauigkeit der gegossenen und gehärteten Schicht führt. Die Rauigkeit wurde mittels eines Pertometers der Fa. FEINPRÜF mechanisch gemessen (Teststrecke: 5,6 mm; Cut-off: 0,25 mm). Rz gibt die gemittelte Rautiefe nach DIN 4768, Ra den Mittelraumwert nach DIN 4768/1 an. Die Oberflächenqualität ist bereits bei Beispiel 1b auf hohem Niveau und führt zu einer exzellenten Brillanz. Weitere Verbesserungen der Oberflächeneigenschaften sind mit dem optischen Verfahren nach DIN 67530 nicht mehr meßbar, was die identischen Werte in Spalte 6 für Beispiel 1b und 1c erklärt, und müssen durch andere Verfahren nachgewiesen werden.

Tabelle C2 zeigt die Ergebnisse der Vermessung der drei in Tabelle C1 angegebenen Schichten mittels Rasterkraftmikroskopie (REM). Die Oberflächen der LC-Schichten sind, je nach Qualität, von einer domänenartigen Struktur netzähnlich überzogen. Je höher die Oberflächenqualität ist, desto größer sind die Domänenflächen (Domänendurchmesser). Gleichzeitig sind die domänenabgrenzenden Mikrorillen wesentlich weniger tief.

Tabelle C1

	Zusätze	Gießer- überdruck	Rauigkeit Rz	Rauigkeit Ra	Glanz DIN 67530 Winkel 60°
Beispiel 1a	ohne	0,02 bar	200 nm	30 nm	117
Beispiel 1b	0,1% Byk361	0,02 bar	102 nm	16 nm	146
Beispiel 1c	0,1% Byk361	0,2 bar	59 nm	10 nm	146

	Zusätze	Gießer- überdruck	Domänen- durchmes- ser (mm)	Mikrostruktur/ Rillentiefe (nm)
Beispiel 1a	ohne	0,02 bar	ca. 10	50-100
Beispiel 1b	0,1 % Byk361	0,02 bar	ca. 20	30-50
Beispiel 1c	0,1 % Byk361	0,2 bar	ca. 25	5-10

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von cholesterischen Schichten, **dadurch gekennzeichnet**, daß man auf einen Träger wenigstens eine Schicht eines reaktiven, gießfähigen cholesterischen Gemischs durch Gießen aufbringt und eine feste Cholesterenschicht ausbildet.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man das reaktive, gießfähige cholesterische Gemisch in der isotropen Phase aufträgt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man das reaktive, gießfähige cholesterische Gemisch vor dem Gießen verdünnt.
4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Träger ein bandförmiger beweglicher Träger ist.
5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man ein gießfähiges, reaktives cholesterisches Gemisch mit einem Anteil des Verdünnungsmittels von etwa 5 bis 95 Gew.-%, insbesondere etwa 30 bis 80 Gew.-%, bevorzugt etwa 40 bis 70 Gew.-%, besonders bevorzugt etwa 55 bis 60 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des aufzubringenden Gemischs, aufträgt.
6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man ein gießfähiges, reaktives cholesterisches Gemisch einsetzt, das ausgewählt ist unter Gemischen, enthaltend:
 - a) mindestens ein cholesterisches, polymerisierbares Monomer in einem inerten Verdünnungsmittel; oder
 - b) mindestens ein achirales, nematisches, polymerisierbares Monomer und eine chirale Verbindung in einem inerten Verdünnungsmittel; oder
 - c) mindestens ein cholesterisches, vernetzbares Polymer in einem inerten Verdünnungsmittel; oder
 - d) ein cholesterisches Polymer in einem polymerisierbaren Verdünnungsmittel; oder
 - e) mindestens ein cholesterisches Polymer, dessen cholesterische Phase durch schnelles Abkühlen unter die Glasübergangstemperatur eingefroren werden kann.
7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das gießfähige, reaktive cholesterische Gemisch eine Viskosität im Bereich von etwa 10 bis 500 mPas, insbesondere im Bereich von etwa 10 bis 100 mPas, gemessen bei 23°C aufweist.
8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man das cholesterische Gemisch mit einer Geschwindigkeit im Bereich von etwa 1 bis 800 m/min, insbesondere etwa 5 bis 100 m/min auf den Träger aufbringt.
9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man das Gemisch mittels einer Gießvorrichtung auf den Träger aufbringt, die das Gemisch beim Auftragen einem hohen Schergefälle unterwirft.
10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man das Gemisch mittels einer Gießvorrichtung ausgewählt unter einem Umkehrwalzenbeschichter, einem kiss coater oder insbesondere einem Rakelgießer oder Messergießer, auf den Träger aufbringt.
11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Gießspaltbreite der verwendeten Gießvorrichtung im Bereich von etwa 2 bis 50 µm, insbesondere etwa 4 bis 15 µm liegt.
12. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man mit einem Gießerüberdruck von etwa 0,01 bis 0,7 bar, insbesondere etwa 0,05 bis 0,3 bar, arbeitet.
13. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man das auf den Träger aufgebrachte Gemisch trocknet und anschließend, oder anstatt zu trocknen, thermisch, durch UV-Strahlen oder Elektronenstrahlen härtet.
14. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man die aufgetragene Schicht bis zu einem Restgehalt an flüchtigem Verdünnungsmittel von weniger als 1 Gew.-% bezogen auf das Trockengewicht der aufgetragenen Schicht trocknet.
15. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man bei einer Temperatur im Bereich von etwa 20 bis 100°C über einen Zeitraum von etwa 2 bis 60 Sekunden trocknet.
16. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man die ausgehärtete cho-

lesterische Schicht vom Träger entfernt und gegebenenfalls zu Pigmenten zerkleinert.

17. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man den Träger mit wenigstens einem weiteren cholesterischen Gemisch gleicher oder unterschiedlicher Zusammensetzung beschichtet.

18. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Träger vor, nach oder zwischen der Auftragung der cholesterischen Schicht(en) mit wenigstens einer weiteren Schicht beschichtet wird, die ausgewählt ist unter einer Releaseschicht, einer transmittierendes Licht absorbierenden Schicht, Klebeschicht, Stabilisatorschicht, Stützschiicht, Schutzschicht oder Deckschicht.

19. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man die ausgehärtete Schichtstruktur vom Träger entfernt und gegebenenfalls zu Pigmenten zerkleinert.

20. Cholesterisches Material, dadurch gekennzeichnet, daß es eine oder mehrere cholesterische Schichten umfaßt, wobei die cholesterischen Schichten eine mittlere Schichtdickenschwankung von weniger als $\pm 0,2 \mu\text{m}$ besitzen.

21. Cholesterisches Material nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß die cholesterischen Schichten eine mittlere Trockenschichtdicke von etwa 1 bis $10 \mu\text{m}$, insbesondere 1 bis $4,5 \mu\text{m}$ aufweisen.

22. Cholesterisches Material nach Anspruch 20 oder 21, das folgende Schichtfolge aufweist:

A) gegebenenfalls mindestens eine Releaseschicht,

B) mindestens eine cholesterische Farbeffektschicht,

C) gegebenenfalls mindestens eine transmittierendes Licht vollständig oder teilweise absorbierende und/oder magnetische Schicht,

D) gegebenenfalls mindestens eine weitere cholesterische Farbeffektschicht und

E) gegebenenfalls mindestens eine weitere Schicht, ausgewählt unter einer Releaseschicht, einer gegebenenfalls eingefärbten Schmelzkleberschicht oder gegebenenfalls eingefärbten thermoplastischen Schicht.

23. Cholesterisches Material nach einem der Ansprüche 20 bis 22 in Bahnform oder in Blattform.

24. Pigmente erhältlich durch Zerkleinern ein- oder mehrschichtigen cholesterischen Materials nach einem der Ansprüche 20 bis 23 oder eines nach einem der Ansprüche 1 bis 19 hergestellten Materials.

25. Mehrschichtpigmente, insbesondere dreischichtige Pigmente nach Anspruch 24, die zwei cholesterische Schichten und zwischen diesen eine transmittierendes Licht vollständig oder teilweise absorbierende Schicht umfassen.

26. Mehrschichtpigmente nach Anspruch 25, dadurch gekennzeichnet, daß die absorbierende Schicht außerdem magnetisch ist.

27. Zusammensetzungen, enthaltend wenigstens ein ein- oder mehrschichtiges Pigment nach einem der Ansprüche 24 bis 26.

28. Verwendung von Folien aus bandförmigem cholesterischem Material nach einem der Ansprüche 20 bis 23, zum Folienkaschieren, Tiefziehen oder Hinterspritzen.

29. Verwendung von Pigmenten oder Material nach einem der Ansprüche 20 bis 26 im Fahrzeug- und Fahrzeugzubehörsektor, im EDV-, Freizeit-, Sport- und Spielsektor, als optische Bauelemente wie Polarisatoren oder Filter, im Kosmetikbereich, im Textil-, Leder- oder Schmuckbereich, im Geschenkartikelbereich, in Schreibutensilien oder auf Brillengestellen, im Bausektor, im Haushaltssektor sowie bei Druckerzeugnissen aller Art sowie zur Herstellung von Farben und Lacken.

30. Verwendung von Pigmenten nach einem der Ansprüche 24 bis 26 oder Pigmenten, hergestellt nach Anspruch 19 zur fälschungser schwerenden Bearbeitung von Gegenständen.

31. Verwendung von Pigmenten nach einem der Ansprüche 24 bis 26 oder Pigmenten, hergestellt nach Anspruch 19 zur Beschichtung Gebrauchsgegenständen oder zur Lackierung von Fahrzeugen.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

- Leerseite -

Figur 1

